

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09328554 A

(43) Date of publication of application: 22 . 12 . 97

(51) Int. Cl.

C08G 81/00  
C08J 5/18  
// C08L 67:02

(21) Application number: 08147037

(22) Date of filing: 10 . 06 . 96

(71) Applicant: NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(72) Inventor: YAMAMOTO NORINOBU  
ITO HIROSHI  
KOBAYASHI HIROYA

(54) FLEXIBILIZED POLYESTER FILM

(57) Abstract

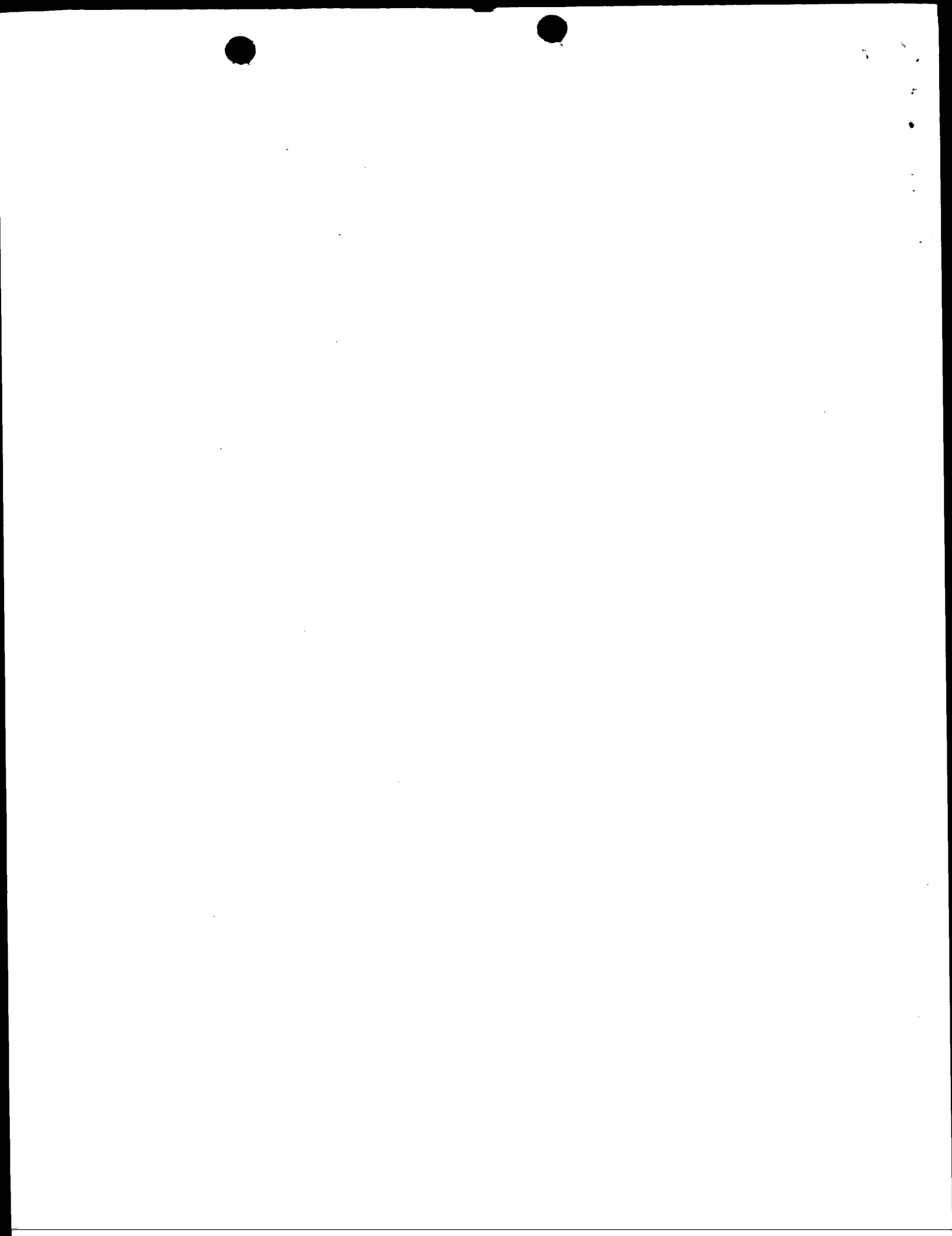
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyester film which scarcely suffers bleeding of a plasticizer and is improved in flexibility and transparency by forming a film from a block copolyester obtained through the reaction of an aromatic polyester and an aliphatic polyester.

SOLUTION: A melt- or solution-form cyclic acid anhydride composed mainly of succinic anhydride in an amount of 100 pts.wt. and a polymerization catalyst are charged into a polymerizer, into which a cyclic ether composed

mainly of ethylene oxide is introduced at a rate of 3-90 pts.wt. per hr under a pressure of 0-50kgf/cm<sup>2</sup> to effect ring-opening polymerization at 10-250°C to give an aliphatic polyester having a number-average molecular weight of 10,000 to 100,000. 5-95wt.% aromatic polyester and 95-5wt.% of the aliphatic polyester are subjected to transesterification in a nitrogen stream at 150°C or higher to give a block copolyester. This copolyester is melted in a temperature range from the melting point to a temperature higher than the melting point by 80°C, formed into a film, and cooled to 5-90°C to solidify.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

get translation  
amounts  
anhydride



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 3 2 8 5 5 4

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 12 月 22 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08G 81/00	NUT		C08G 81/00	NUT
C08J 5/18	CFD		C08J 5/18	CFD
// C08L 67:02				

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平 8 - 1 4 7 0 3 7	(71) 出願人	0 0 0 0 0 4 6 2 8 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
(22) 出願日	平成 8 年 (1996) 6 月 1 0 日	(72) 発明者	山本 宣延 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社 日本触媒内
		(72) 発明者	伊藤 宏 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社 日本触媒内
		(72) 発明者	小林 博也 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社 日本触媒内

(54) 【発明の名称】 柔軟化されたポリエステルフィルム

(57) 【要約】

【課題】 可塑剤のブリードアウトが少なく、柔軟性を有し、透明な軟質塩化ビニルあるいはナイロンに代わる柔軟化されたポリエステルフィルムを提供することである。

【解決手段】 本発明は、芳香族ポリエステルと数平均分子量 10000 以上の脂肪族ポリエステルとを反応させて得られるブロックコポリエステルを含んでなる柔軟化されたポリエステルフィルムに関する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ポリエステルと数平均分子量10000以上の脂肪族ポリエステルとを反応させて得られるブロックポリエステルを含んでなる柔軟化されたポリエステルフィルム。

【請求項2】 前記ポリエステルフィルムの引張弾性率が10～10000kgf/cm<sup>2</sup>である請求項1に記載のポリエステルフィルム。

【請求項3】 前記脂肪族ポリエステルが、主としてコハク酸またはその酸無水物と、炭素数2以上のグリコールまたはその環状エーテルとから成る構造単位を有することを特徴とする請求項1または2に記載のポリエステルフィルム。

【請求項4】 前記脂肪族ポリエステルが、溶解あるいは溶媒中に溶解させた無水コハク酸を主成分とする環状酸無水物を仕込んだ反応容器に、重合触媒の存在下で反応容器内の圧力を0kgf/cm<sup>2</sup>～50kgf/cm<sup>2</sup>に維持しながら、環状酸無水物100重量部に対し1時間あたり3～90重量部の割合で酸化エチレンを主成分とする環状エーテルを逐次的に添加して得られた開環共重合体である請求項3に記載のポリエステルフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、柔軟化されたポリエステルフィルムに関する。柔軟化されたポリエステルフィルムは、軟質塩化ビニルフィルムあるいはナイロンフィルムに代わる透明性の高い軟質材料として有用である。

## 【0002】

【従来の技術】芳香族ポリエステルの代表例であるポリエチレンテレフタレート（PET）は、良好な機械強度、熱的特性、湿度特性、透明性、その他の多くの優れた特性から、繊維、成形材料、包装材料、磁気記録材料などの幅広い分野で使用されているが、柔軟性が乏しいため、ラッピング用フィルムあるいは包装材料などには用いられておらず、透明性の高い軟質材料としては軟質塩化ビニルやナイロンなどが主として使用されていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、軟質塩化ビニルでは、経時的な可塑剤のブリードアウトが起りフィルムが硬化したり、さらに焼却処理では人体に有害な塩素ガスを発生するなど環境問題を有しており、またナイロンでは特に吸湿率および湿度膨張係数が大きくフィルムの平面性が損なわれ、蒸着加工が困難であり、吸湿時に印刷・ラミネート層の接着力が低下する等の問題がある。これらの問題から軟質塩化ビニルフィルムあるいはナイロンフィルムにかわる透明性の高い軟質材料として、柔軟化ポリエステルフィルムが期待されていた。

【0004】これら問題を解決する手段として脂肪族ポ

リエステル成分と芳香族ポリエステル成分から成るブロックポリエステルが提案されてきたが、脂肪族ポリエステルの数平均分子量が低いため成型の際の加熱で起こるランダム化反応による物性低下が著しかった。

【0005】そこで、本発明の目的は、これらの従来技術の欠点を解消せしめ、可塑剤のブリードアウトが少なく、耐水性に優れ、柔軟性を有した、透明な軟質塩化ビニルあるいはナイロンに代わる柔軟化されたポリエステルフィルムを提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、芳香族ポリエステルと特定の脂肪族ポリエステルとを反応させて得られるブロックポリエステルを含んでなるフィルムにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、芳香族ポリエステルと数平均分子量10000以上の脂肪族ポリエステルとを反応させて得られるブロックポリエステルを含んでなる柔軟化されたポリエステルフィルムに関する。

【0007】該フィルムの引張弾性率は、10～10000kgf/cm<sup>2</sup>であることが、実用上好ましい。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明で言う「柔軟化」とは、例えば厚さ100ミクロンのフィルムを、ASTM-D882-90（A法）に準じて引張弾性率を測定したときの値が、従来の芳香族ポリエステルフィルムに比較して低下していることを言う。

【0009】本発明のフィルムの引張弾性率は、通常10～10000kgf/cm<sup>2</sup>、好ましくは10～5000kgf/cm<sup>2</sup>である。引張弾性率が10kgf/cm<sup>2</sup>未満の場合、フィルムに適度な腰がなくなり取り扱いにくい。引張弾性率が10000kgf/cm<sup>2</sup>を超える場合、柔軟性がなくなり包装材料としての特徴がなくなる。

【0010】また本発明のフィルムの引張強度は、通常50kgf/cm<sup>2</sup>以上、好ましくは100kgf/cm<sup>2</sup>以上、破断伸度は200%以上、また融点は150℃以上が好ましい。引張強度および破断伸度がこれ以下の時は非常に脆い感じのフィルムとなり、また融点がこれ以下になると使用用途が限定される。

## 【0011】ブロックポリエステル

本発明に用いるブロックポリエステルは、例えば、芳香族ポリエステルと、数平均分子量10000以上、通常10000～100000の範囲の脂肪族ポリエステルとをブロック化反応させて得られる。

【0012】前記芳香族ポリエステルと前記脂肪族ポリエステルとの反応比率は、特に制限はないが、芳香族ポリエステルと脂肪族ポリエステルとの重量比で5/95～95/5となるようにするのが好ましく、更に好ましくは25/75～75/25である。脂肪族ポリエステルがこの範囲より少ないと柔軟化の効果が小さくなり好

10

20

30

40

50

ましくない。またこの範囲より多いと融点が低くなり好ましくない。

【0013】ブロック化反応させる方法としては、例えば前記芳香族ポリエステルと前記脂肪族ポリエステルとを熔融あるいは溶剤に溶解させて、(a)エステル交換反応によりブロック化させる方法、あるいは、(b)種々の鎖延長剤を用いてブロック化反応させる方法、等が挙げられる。

【0014】前記ブロック化反応では、用いる方法により反応条件は異なり、また反応せしめる芳香族ポリエステル10の種類、脂肪族ポリエステルの種類、その末端基の濃度、溶剤の有無、溶剤の種類、鎖延長剤の種類、反応系内の水分率等の種々の条件により反応条件は異なる。

【0015】ブロック化反応に使用できる溶剤としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、ジオキサン、クロロホルム、ジクロロエタンなどの不活性溶媒をあげることができる。

【0016】前記(a)の方法におけるエステル交換反応は、一般的には窒素気流中、150℃以上、好ましくは200℃以上、更に好ましくは250℃以上の反応温度で行われる。前記(a)の方法は、加圧または減圧または常圧下の何れで行ってもよい。

【0017】前記エステル交換反応には通常、少量の触媒を用いる必要がある。触媒としては、通常用いられているものであれば特に制限はないが、Ti、Ge、Zn、Fe、Mn、Co、Zr、Hf、V、Ir、La、Ce、Li、Ca、Mg、Sn、Ba、Ni等の有機金属化合物、有機酸塩、金属アルコキシド、金属酸化物、金属水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、塩化物が挙げられる。触媒の使用量は、通常得られる脂肪族ポリエステル100重量部に対して、0.001~5重量部であり、このましくは0.01から0.5重量部である。ただし、すでにこれらの触媒を含んだ芳香族ポリエステルあるいは脂肪族ポリエステルを用いる場合は、新たに触媒を追加することなくエステル交換反応を行っても何ら差し支えない。

【0018】また前記(b)の方法における鎖延長剤による反応は、一般的には窒素気流中、20~300℃、好ましくは100~200℃の反応温度で行われる。

【0019】前記(b)の方法は、加圧または減圧または常圧下の何れで行ってもよい。

【0020】前記鎖延長剤としては、イソシアナート、エポキシ、アジリジン、オキサゾリン、多価金属化合物、多官能酸無水物、リン酸エステル、亜リン酸エステル等が挙げられ、一種、または二種以上を組み合わせてもよい。

【0021】イソシアナート化合物としては特に制限はないが、一分子中にイソシアナート基を二個以上有するものであり、例えば、トリレンジイソシアナート(「TDI」とも言う)、4,4'-ジフェニルメタンジイソ

シアナート(「MDI」とも言う)、ヘキサメチレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、メタキシリレンジイソシアナート、1,5-ナフタレンジイソシアナート、水素化ジフェニルメタンジイソシアナート、水素化トリレンジイソシアナート、水素化キシリレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート等のイソシアナート化合物；スミジュールN(住友バイエルウレタン社製)の如きビュレットポリイソシアナート化合物；デスモジュールIL、HL(バイエルA.G.社製)、コロネートEH(日本ポリウレタン工業(株)製)の如きイソシアヌレート環を有するポリイソシアナート化合物；スミジュールL(住友バイエルウレタン(株)社製)の如きアダクトポリイソシアナート化合物、コロネートHL(日本ポリウレタン社製)の如きアダクトポリイソシアナート化合物等を挙げることができる。これらは、単独で使用し得るほか、2種以上を併用することもできる。また、ブロックイソシアナートを使用しても構わない。

【0022】ポリエステルとイソシアナート化合物との反応比率は特に限定されないが、例えば、イソシアナート化合物が有するイソシアナート基とポリエステルが有する水酸基との比率(NCO/OH(モル比))が0.5~3.0であることが好ましく、0.8~1.5であることがより好ましい。

【0023】なお、ポリエステルとイソシアネート化合物とのウレタン化反応を促進するために、必要に応じて、有機スズ化合物や第3級アミン等の公知の触媒を用いることは自由である。

【0024】エポキシ化合物としては特に制限はないが、分子中に少なくとも二個エポキシ基を有するものであり、例えば、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、*o*-フタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0025】なお、ポリエステルとエポキシ化合物との反応を促進するために、必要に応じて、3級アミン、4級アンモニウム塩、イミダゾール化合物等の公知の触媒

を用いることは自由である。

【0026】アジリジン化合物としては特に制限はないが、例えば2, 2'-ビスヒドロキシメチルブタノールトリス〔3-(1-アジリジニル)プロピオネート〕、エチレングリコールビス〔3-(1-アジリジニル)プロピオネート〕、ポリエチレングリコールビス〔3-(1-アジリジニル)プロピオネート〕、プロピレングリコールビス〔3-(1-アジリジニル)プロピオネート〕、ポリプロピレングリコールビス〔3-(1-アジリジニル)プロピオネート〕、テトラメチレングリコールビス〔3-(1-アジリジニル)プロピオネート〕、ポリテトラメチレングリコールビス〔3-(1-アジリジニル)プロピオネート〕、N, N'-テトラメチレンビスエチレン尿素、N, N'-ペンタメチレンビスエチレン尿素、N, N'-ヘキサメチレンビスエチレン尿素、N, N'-ヘプタメチレンビスエチレン尿素、N, N'-フェニレンビスエチレン尿素、N, N'-トリエチレンビスエチレン尿素、N, N'-ジフェニル-4, 4'-ビスエチレン尿素、3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ビスエチレン尿素、3, 3'-ジメトキシジフェニル-4, 4'-ビスエチレン尿素、ジフェニルメタンP, P-ビスエチレン尿素等が挙げられる。これらの一種または二種以上を用いることができる。

【0027】アジリジン化合物の使用量はポリエステルに対して0.001~10重量%であり、より好ましくは0.01~5重量%である。

【0028】オキサゾリン化合物としては特に制限はないが、例えば、2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-エチル-2-オキサゾリン、2-イソプロピル-2-オキサゾリン、2-ブチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2, 2'-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-メチレンビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレンビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-トリメチレンビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-テトラメチレンビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-ヘキサメチレンビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-オクタメチレンビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレンビス-(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレンビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレンビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレンビス-(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、ビス-(2-オキサゾリニルシクロヘキサン)スルフィド、ビス-(2-オキサゾリニルノルボルナン)スルフィド等が挙げられる。これらの中から一種または二種以上を用いることができる。さらに好ましくは2, 2'-m-フェニレンビス-(2-オキサゾリン)、ビス-(2-

オキサゾリニルノルボルナン)スルフィドである。

【0029】ポリエステルとオキサゾリン化合物との反応比率は特に限定されないが、例えば、オキサゾリン化合物が有する2-オキサゾリン基(Ox)とポリエステルが有するカルボキシル基(COOH)との比率(Ox/COOH(モル比))が0.5~10.0であることが好ましく、0.8~5.0であることがより好ましい。

【0030】なお、ポリエステルとオキサゾリン化合物との反応を促進するために、必要に応じて、酸性化合物のアミン塩等の公知の触媒を用いることは自由である。

【0031】多価金属化合物としては特に制限はないが、2価以上の有機金属化合物、金属塩および/または金属アルコキシドなどが挙げられる。

【0032】2価以上の有機金属化合物および/または金属塩の好ましい金属としては、亜鉛、カルシウム、銅、鉄、マグネシウム、コバルト、バリウムなどが挙げられる。さらに好ましくは中和後、反応系中から多価金属化合物の対アニオンを揮発分として分離・回収できる亜鉛(II)アセチルアセトネート、酢酸亜鉛、蟻酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、炭酸亜鉛などが挙げられる。

【0033】金属アルコキシドとしてはアルミニウムイソプロポキシド、モノ-sec-ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムエチレート、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラ(2-エチルヘキシルオキシ)チタン、テトラステアリルオキシチタンなどが挙げられる。

【0034】ポリエステルと多価金属化合物との反応比率は特に限定されないが、ポリエステル末端のカルボキシル基と2価以上の有機金属化合物および/または金属塩との中和反応の場合、例えば、金属化合物とポリエステルが有するカルボキシル基との比率(金属化合物/COOH(モル比))が0.1~2.0であることが好ましく、0.2~1.2であることがより好ましい。

【0035】ポリエステル末端の水酸基と金属アルコキシドとの反応の場合、例えば、金属化合物とポリエステルが有する水酸基との比率(金属化合物/OH(モル比))が0.1~2.0であることが好ましく、0.2~1.2であることがより好ましい。

【0036】多官能酸無水物としては特に制限はないが、例えば、二無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、無水マレイン酸単独重合体、無水マレイン酸-酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸-エチレン共重合体、無水マレイン酸-イソブチレン共重合体、無水マレイン酸-イソブチルビニルエーテル共重合体、無水マレイン酸-アクリロニトリル共重合体、無水マレイン酸-スチレン共重合体などが挙げられる。

【0037】多官能酸無水物の使用量はポリエステルに対して0.001~10重量%であり、より好ましくは

0.01~5重量%である。

【0038】リン酸エステルまたは亜リン酸エステルとしては特に制限はないが、ジエステル、トリエステルいづれでもよくエステル基としては例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、2-エチルヘキシルなどが挙げられるが反応性、経済性を考慮するとメチル、エチル、フェニルが好ましい。

【0039】リン酸エステルまたは亜リン酸エステルの使用量はポリエステルに対して0.001~10重量%であり、より好ましくは0.01~5重量%である。

【0040】また反応時間の目安としては、反応装置・反応スケールにもよるが、芳香族ポリエステルと脂肪族ポリエステルとがブロック化した時点（反応系内が懸濁状から透明になった時点）から5時間程度の間であり、系内が懸濁状の時に反応を終了すると単に芳香族ポリエステルと脂肪族ポリエステルのブレンドしただけの剛直なフィルムしか得られず、また5時間以上になるとランダム化による融点の低下が著しく、また弾性率も増大し始めるので好ましくない。

【0041】前記ブロック化反応の際には、前記芳香族ポリエステルと前記脂肪族ポリエステルのランダム化反応の抑制・防止のために、リン系化合物、硫黄エステル系化合物、ヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物等を必要により添加することができる。

【0042】また前記ブロックコポリエステルには、必要に応じて他の成分、例えば結晶核剤、顔料、染料、耐熱剤、酸化防止剤、耐候剤、滑剤、帯電防止剤、安定剤、充填剤、強化材、難燃剤、可塑剤、他の重合体を本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。

#### 【0043】芳香族ポリエステル

本発明におけるブロックコポリエステルの原料である芳香族ポリエステルは、主としてテレフタル酸と炭素数2以上のグリコールを用いて、公知の方法により得ることができる。テレフタル酸以外の多塩基酸としては、例えばイソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルカルボン酸、ジフェノキシエタレンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸が挙げられ、これらを小割合共重合したものでも良く、場合によってはコハク酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸を物性の低下しない範囲で少量共重合したものでも良い。炭素数2以上のグリコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール等が挙げられる。これらのうちで、得られる芳香族ポリエステルの融点、経済性を考慮するとテレフタル酸とエチレングリコール、テレフタル酸と

1,4-ブタンジオールの組合せが好ましい。

【0044】上記の如き芳香族ポリエステルは、更に二無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリートの如き三官能以上の多官能化合物の一種以上を、必要により少量共重合したポリエステルであっても良い。

#### 【0045】脂肪族ポリエステル

本発明におけるブロックコポリエステルの原料である脂肪族ポリエステルの分子量は、数平均分子量10000以上であれば特に限定されないが、通常10000~100000、好ましくは25000~80000、更に好ましくは40000~70000の範囲である。脂肪族ポリエステルと芳香族ポリエステルのランダム化反応による物性低下を防ぐためには脂肪族ポリエステルの数平均分子量が少なくとも10000以上必要である。これよりも低くなるとランダム化による物性低下あるいは融点の低下が著しくなる。熱的な劣化や強度などを考慮すると脂肪族ポリエステルの数平均分子量は25000以上が好ましく、40000以上が更に好ましい。また、数平均分子量を100000以上にするには反応に長時間要し、工業的に不利である。長時間反応することで分解等により生成する揮発分が多くなるので、数平均分子量は100000以下であり、80000以下が好ましく、70000以下が更に好ましい。

【0046】前記脂肪族ポリエステルの得るには、

(i) 多塩基酸（あるいはそのエステル）とグリコールを重縮合する方法

(ii) 環状酸無水物と環状エーテルを開環重合する方法

等が挙げられる。

【0047】(i)の方法で用いられる多塩基酸としては、例えばコハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、ダイマー酸あるいはそれらのエステル等が挙げられ、グリコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール等が挙げられる。また、グリコール成分の一部としてポリオキシアルキレングリコールを使用することも可能であり、例えばポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコールおよびこれらの共重合体が例示される。

【0048】脂肪族ポリエステルの製造に際しては多塩基酸（あるいはそのエステル）成分およびグリコール成分の全量を初期混合し反応させてもよく、または反応の進行にともなって分割して添加してもさしつかえない。重縮合反応としては通常のエステル交換法またはエステル化法さらには両方の併用によっても可能であり、また

必要により反応容器内を加圧または減圧にすることにより重合度を上げることができる。エステル交換反応には通常、少量の触媒を用いる必要がある。触媒としては、通常用いられているものであれば特に制限はないが、Ti、Ge、Zn、Fe、Mn、Co、Zr、Hf、V、Ir、La、Ce、Li、Ca、Mg、Sn、Ba、Ni等の有機金属化合物、有機酸塩、金属アルコキシド、金属酸化物、金属水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、塩化物が挙げられる。触媒の使用量は、通常得られる脂肪族ポリエステル100重量部に対して、0.001~5重量部であり、このましくは0.01から0.5重量部である。

【0049】以上の(i)の方法により、前記多塩基酸(あるいはそのエステル)と前記グリコールとからなる構造単位を有する脂肪族ポリエステルが得られる。これらのうちで、得られる脂肪族ポリエステルの融点、ガラス転移点、経済性を考慮すると、コハク酸と炭素数2以上の前記グリコールとからなる構造単位を有する脂肪族ポリエステルが好ましく、コハク酸とエチレングリコールとからなる構造単位、及び/またはコハク酸と1,4-ブタンジオールとからなる構造単位を有する脂肪族ポリエステルがさらに好ましい。

【0050】(ii)の方法で用いられる環状酸無水物としては、例えば無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水シトラコン酸、等が挙げられる。環状エーテルとしては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エピクロロヒドリン、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、テトラヒドロフラン、オキセパン、1,3-ジオキソランなどが挙げられる。開環重合は公知の開環重合触媒を用い、溶媒中での重合や塊状重合等の方法により行うことができる。

【0051】以上の(ii)の方法により、前記環状酸無水物と前記環状エーテルとからなる構造単位を有する脂肪族ポリエステルが得られる。これらのうちで、得られる脂肪族ポリエステルの融点、ガラス転移点、経済性を考慮すると、無水コハク酸と前記環状エーテルとからなる構造単位を有する脂肪族ポリエステルが好ましく、無水コハク酸とエチレンオキシドとからなる構造単位を有する脂肪族ポリエステルがさらに好ましい。

【0052】このような脂肪族ポリエステルを得る方法のなかで、比較的短い時間で工業的に効率よく製造できる方法としては、(ii)の環状酸無水物と環状エーテルを開環重合する方法がより好ましい。

【0053】以下に、(ii)の環状酸無水物と環状エーテルの開環重合についてさらに詳しく説明する。

【0054】(ii)の方法に用いられる無水コハク酸等の環状酸無水物は、これまで単独重合しないことが知られていた。このような単独重合しない環状酸無水物に

対し、重合触媒の存在下に環状エーテルを逐次的に添加して重合させることによって、実質的に酸成分とアルコール成分が交互共重合したポリエステルを短時間で生成させ得る。

【0055】該重合は溶媒中での重合や塊状重合等の方法により行うことができる。溶媒中での重合では環状酸無水物は溶媒に溶解させて用い、塊状重合では環状酸無水物を溶融させてから本発明に用いる。

【0056】溶媒中での重合は、回分式でも連続式でも行うことができ、その際使用される溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、ジオキサン、クロロホルム、ジクロロエタンなどの不活性溶媒をあげることができる。

【0057】重合触媒としては、特に限定はなく、通常ポリエステルを開環重合する際に使用するものを用いる。例えばテトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラ-iso-プロポキシジルコニウム、テトラ-iso-ブトキシジルコニウム、テトラ-n-ブトキシジルコニウム、テトラ-t-ブトキシジルコニウム、トリエトキシアルミニウム、トリ-n-ブトキシアルミニウム、トリ-iso-プロポキシアルミニウム、トリ-iso-ブトキシアルミニウム、トリ-n-ブトキシアルミニウム、トリ-sec-ブトキシアルミニウム、モノ-sec-ブトキシジ-iso-プロポキシアルミニウム、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、テトラエトキシチタン、テトラ-iso-プロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラ-sec-ブトキシチタン、テトラ-t-ブトキシチタン、トリ-iso-プロポキシガリウム、トリ-iso-プロポキシアンチモン、トリ-iso-ブトキシアンチモン、トリメトキシボロン、トリエトキシボロン、トリ-iso-プロポキシボロン、トリ-n-ブトキシボロン、トリ-iso-ブトキシボロン、トリ-n-ブトキシボロン、トリ-sec-ブトキシボロン、トリ-t-ブトキシボロン、トリ-iso-プロポキシガリウム、テトラメトキシゲルマニウム、テトラエトキシゲルマニウム、テトラ-iso-プロポキシゲルマニウム、テトラ-n-ブトキシゲルマニウム、テトラ-sec-ブトキシゲルマニウム、テトラ-t-ブトキシゲルマニウムなどの金属アルコキド；五塩化アンチモン、塩化亜鉛、臭化リチウム、塩化すず(IV)、塩化カドミウム、三フッ化ホウ素ジエチルエーテルなどのハロゲン化物；トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、トリ-iso-ブチルアルミニウムなどのアルキルアルミニウム；ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛などのア



ルキル亜鉛；トリアリルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの三級アミン；リンタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイタングステン酸などのヘテロポリ酸およびそのアルカリ金属塩；三塩化ジルコニウム、オクチル酸ジルコニール、ステアリン酸ジルコニール、硝酸ジルコニールなどのジルコニウム化合物等が挙げられ、中でもオクチル酸ジルコニール、テトラアルコキシジルコニウム、トリアルコキシアルミニウム化合物が特に好ましい。重合触媒の使用量には特に制限はないが、通常環状酸無水物および環状エーテルの合計量に対して0.001~10重量%である。重合触媒の添加方法は環状酸無水物に添加しておいてもよく、環状エーテルのように逐次添加してもよい。

【0058】重合温度は、環状酸無水物と環状エーテルが反応する温度であれば特に制限はないが、10~250℃、好ましくは50~150℃、さらに好ましくは100~150℃である。反応に際して、反応容器内の圧力は反応温度および溶媒の有無や溶媒の種類によって異なるが、環状エーテルの逐次的な添加による圧力の上昇に伴う未反応環状エーテルの増加は、反応生成物中のポリエーテル成分を増やすことになり好ましくない。したがって、反応容器内の圧力は常圧~50kgf/cm<sup>2</sup>が好ましく、より好ましくは常圧~15kgf/cm<sup>2</sup>となるように環状エーテルを添加する。

【0059】環状エーテルの逐次添加は、環状酸無水物100重量部に対し1時間あたり環状エーテルを3~90重量部が好ましく、より好ましくは5~50重量部の割合で行なう。

【0060】環状エーテルの添加速度が下限の3重量部より遅い場合には、反応が長時間となり生産性が低下するなど工業的に好ましくない。また、上限の90重量部より速い場合には、反応生成物中のポリエーテル成分が増加して融点の低いポリエステルしか得られなくなる。

【0061】なお、環状エーテルの逐次添加とは、環状エーテルを一括して添加しないことであり、連続的に滴下する方法や多段階に分割して断続的に添加する方法のいずれでもよい。好ましくは添加量が経時的に大きく変動しないように連続的に添加するのがよい。

【0062】以上の(i i)の方法の好ましい実施態様としては、具体的には、溶融あるいは溶媒中に溶解させた無水コハク酸を主成分とする環状酸無水物を仕込んだ反応容器に、重合触媒の存在下で反応容器内の圧力を0kgf/cm<sup>2</sup>~50kgf/cm<sup>2</sup>に維持しながら、環状酸無水物100重量部に対し1時間あたり3~90重量部の割合で酸化エチレンを主成分とする環状エーテルを逐次的に添加することが挙げられ、こうして得られた開環重合体の脂肪族ポリエステルを用いることが好ましいものである。

【0063】(i i)の方法における環状酸無水物およ

び環状エーテルの反応比率は、これらのモル比で40/60~60/40の比率となるようにするのが好ましく、残存環状酸無水物および脂肪族ポリエステル末端カルボキシル基がポリエステルの物性を低下させることを考慮すると環状エーテルを過剰に添加するために40/60~49/51の比率となるようにするのがさらに好ましい。このようにすることにより、脂肪族ポリエステルの末端カルボキシル基は全末端基中の50%未満となり、耐熱性が向上する。この比率の範囲をはずれると、未反応モノマーが増大して収率が低下することがある。本発明で前記モル比を考慮して決定した所定量の環状エーテルを逐次添加し終わった後、前記反応温度で重合を継続して熟成するのが好ましい。熟成反応後に重合系から生成したポリエステルの分離すればよい。

【0064】(i)、(i i)の方法によって得られた脂肪族ポリエステルも数平均分子量が10000よりも低い場合、さらにエステル交換反応で高分子量化しても良いし、種々の鎖延長剤と反応させて高分子量化しても良い。

【0065】それに用いることのできる鎖延長剤としては、イソシアナート、エポキシ、アジリジン、オキサゾリン、多価金属化合物、多官能酸無水物、リン酸エステル、亜リン酸エステル等が挙げられ、一種、または二種以上を組み合わせてもよい。

【0066】イソシアナート化合物としては特に制限はないが、一分子中にイソシアナート基を二個以上有するものであり、例えば、トリレンジイソシアナート（「TDI」とも言う）、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート（「MDI」とも言う）、ヘキサメチレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、メタキシリレンジイソシアナート、1,5-ナフタレンジイソシアナート、水素化ジフェニルメタンジイソシアナート、水素化トリレンジイソシアナート、水素化キシリレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート等のイソシアナート化合物；スミジュールN（住友バイエルウレタン社製）の如きビュレットポリイソシアナート化合物；デスモジュールIL、HL（バイエルA. G. 社製）、コロネートEH（日本ポリウレタン工業（株）製）の如きイソシアヌレート環を有するポリイソシアナート化合物；スミジュールL（住友バイエルウレタン（株）社製）の如きアダクトポリイソシアナート化合物、コロネートHL（日本ポリウレタン社製）の如きアダクトポリイソシアナート化合物等を挙げることができる。これらは、単独で使用し得るほか、2種以上を併用することもできる。また、ブロックイソシアナートを使用しても構わない。

【0067】脂肪族ポリエステルとイソシアナート化合物との反応比率は特に限定されないが、例えば、イソシアナート化合物が有するイソシアナート基と脂肪族ポリエステルが有する水酸基との比率(NCO/OH(モル

比) が 0.5~3.0 であることが好ましく、0.8~1.5 であることがより好ましい。

【0068】なお、脂肪族ポリエステルとイソシアネート化合物とのウレタン化反応を促進するために、必要に応じて、有機スズ化合物や第3級アミン等の公知の触媒を用いることは自由である。

【0069】エポキシ化合物としては特に制限はないが、分子中に少なくとも二個エポキシ基を有するものであり、例えば、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、o-フタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0070】エポキシ化合物との反応は、まず環状酸無水物と環状エーテルを開環重合させ、得られた脂肪族ポリエステルとエポキシ化合物を反応させる方法あるいは環状酸無水物と環状エーテルとエポキシ化合物を同時に開環反応させる方法あるいは環状酸無水物と環状エーテルとエポキシ化合物を同時に開環反応させ、さらにエポキシ化合物を反応させる方法がある。

【0071】なお、脂肪族ポリエステルとエポキシ化合物との反応を促進するために、必要に応じて、3級アミン、4級アンモニウム塩、イミダゾール化合物等の公知の触媒を用いることは自由である。

【0072】アジリジン化合物としては特に制限はないが、例えば2,2'-ビスヒドロキシメチルプタノールトリス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、エチレングリコールビス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、ポリエチレングリコールビス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、プロピレングリコールビス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、ポリプロピレングリコールビス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、テトラメチレングリコールビス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、ポリテトラメチレングリコールビス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、N,N'-テトラメチレンビスエチレン尿素、N,N'-ヘキサメチ

レンビスエチレン尿素、N,N'-ヘプタメチレンビスエチレン尿素、N,N'-オクタメチレンビスエチレン尿素、N,N'-フェニレンビスエチレン尿素、N,N'-トルイレンビスエチレン尿素、N,N'-ジフェニル-4,4'-ビスエチレン尿素、3,3'-ジメチルジフェニル-4,4'-ビスエチレン尿素、3,3'-ジメトキシジフェニル-4,4'-ビスエチレン尿素、ジフェニルメタンP,P'-ビスエチレン尿素等が挙げられる。これらの一種または二種以上を用いることができる。

【0073】アジリジン化合物の使用量は脂肪族ポリエステルに対して0.001~10重量%であり、より好ましくは0.01~5重量%である。

【0074】オキサゾリン化合物としては特に制限はないが、例えば、2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-エチル-2-オキサゾリン、2-イソプロピル-2-オキサゾリン、2-ブチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2,2'-ビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-メチレンビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-エチレンビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-トリメチレンビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-テトラメチレンビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-ヘキサメチレンビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-オクタメチレンビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-エチレンビス-(4,4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2,2'-p-フェニレンビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-m-フェニレンビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-m-フェニレンビス-(4,4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、ビス-(2-オキサゾリニルシクロヘキサン)スルフィド、ビス-(2-オキサゾリニルノルボルナン)スルフィド等が挙げられる。これらの中から一種または二種以上を用いることができる。さらに好ましくは2,2'-m-フェニレンビス-(2-オキサゾリン)、ビス-(2-オキサゾリニルノルボルナン)スルフィドである。

【0075】脂肪族ポリエステルとオキサゾリン化合物との反応比率は特に限定されないが、例えば、オキサゾリン化合物が有する2-オキサゾリン基(Ox)と脂肪族ポリエステルが有するカルボキシル基(COOH)との比率(Ox/COOH(モル比))が0.5~10.0であることが好ましく、0.8~5.0であることがより好ましい。

【0076】なお、脂肪族ポリエステルとオキサゾリン化合物との反応を促進するために、必要に応じて、酸性化合物のアミン塩等の公知の触媒を用いることは自由である。

【0077】多価金属化合物としては特に制限はないが、2価以上の有機金属化合物、金属塩および/または金属アルコキシドなどが挙げられる。

【0078】2価以上の有機金属化合物および／または金属塩の好ましい金属としては、亜鉛、カルシウム、銅、鉄、マグネシウム、コバルト、バリウムなどが挙げられる。さらに好ましくは中和後、反応系中から多価金属化合物の対アニオンを揮発分として分離・回収できる亜鉛(II)アセチルアセトネート、酢酸亜鉛、蟻酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、炭酸亜鉛などが挙げられる。

【0079】金属アルコキシドとしてはアルミニウムイソプロポキシド、モノ-sec-ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムエチレート、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラ(2-エチルヘキシルオキシ)チタン、テトラステアリルオキシチタンなどが挙げられる。

【0080】脂肪族ポリエステルと多価金属化合物との反応比率は特に限定されないが、脂肪族ポリエステル末端のカルボキシル基と2価以上の有機金属化合物および／または金属塩との中和反応の場合、例えば、金属化合物とポリエステルが有するカルボキシル基との比率(金属化合物/COOH(モル比))が0.1~2.0であることが好ましく、0.2~1.2であることがより好ましい。

【0081】脂肪族ポリエステル末端の水酸基と金属アルコキシドとの反応の場合、例えば、金属化合物と脂肪族ポリエステルが有する水酸基との比率(金属化合物/OH(モル比))が0.1~2.0であることが好ましく、0.2~1.2であることがより好ましい。

【0082】多官能酸無水物としては特に制限はないが、例えば、二無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、無水マレイン酸単独重合体、無水マレイン酸-酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸-エチレン共重合体、無水マレイン酸-イソブチレン共重合体、無水マレイン酸-イソブチルビニルエーテル共重合体、無水マレイン酸-アクリロニトリル共重合体、無水マレイン酸-スチレン共重合体などが挙げられる。

【0083】多官能酸無水物との反応は、まず環状酸無水物と環状エーテルを開環重合させ、得られた脂肪族ポリエステルと多官能酸無水物を反応させる方法あるいは環状酸無水物と環状エーテルと多官能酸無水物を同時に開環反応させる方法あるいは環状酸無水物と環状エーテルと多官能酸無水物を同時に開環反応させ、さらに多官能酸無水物を反応させる方法がある。

【0084】多官能酸無水物の使用量は脂肪族ポリエステルに対して0.001~10重量%であり、より好ましくは0.01~5重量%である。

【0085】リン酸エステルまたは亜リン酸エステルとしては特に制限はないが、ジエステル、トリエステルいずれでもよくエステル基としては例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、2-エチルヘキシルなどが挙げられるが反応性、経済性を考慮するとメチ

ル、エチル、フェニルが好ましい。

【0086】リン酸エステルまたは亜リン酸エステルの使用量は脂肪族ポリエステルに対して0.001~10重量%であり、より好ましくは0.01~5重量%である。

【0087】鎖延長剤と脂肪族ポリエステルとの反応温度は20~250℃が好ましく、より好ましくは100~200℃である。

【0088】鎖延長剤と脂肪族ポリエステルとの反応方法は特に制限はないが、脂肪族ポリエステルを適当な溶媒に溶かして鎖延長剤と反応させる方法、脂肪族ポリエステルを加熱溶解させて鎖延長剤と反応させる方法などが挙げられる。

#### 【0089】フィルムの製造方法

本発明のフィルムの製造方法は、特に限定されないが、Tダイ法、インフレーション法、カレンダー法、キャスト法、切削法、エマルジョン法、およびホットプレス法などがある。

【0090】例えばTダイ法であれば、ブロックコポリエステルを押し出し機より溶解押し出しして、T型口金等を用いて、シート状に口金より吐出させ、冷却ロールまたは水等の冷媒中に導いて固化させる。通常押し出し温度は融点~融点+80℃の温度範囲であり、また冷却温度は5~90℃の範囲であることが好ましい。

【0091】またホットプレス法は、ペレットを2枚の熱板の間で、圧縮成形機により加圧して製膜する方法である。この時のプレス温度は融点~融点+80℃の範囲であり、プレス圧は10~200kgf/cm<sup>2</sup>、また冷却温度は5~90℃の範囲であることが好ましい。

#### 【0092】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。なお、例中の部は重量部を表わす。実施例で実施した評価方法は以下の通りである。結果は、表1および表2に示した。

【0093】(融点) DSC(セイコー電子工業社製SC5200型)を用いて、サンプル20mgを窒素気流下で280℃、5分間溶解保持し、ついで液体窒素で急冷した。このサンプルを6℃/分の速度で昇温する過程で結晶溶解に基づく吸熱ピーク温度を融点とした。

【0094】(引張試験) 厚さ100ミクロンのフィルムを作成し、ASTM-D882-90(A法)に準じて引張強度(破断時)、破断伸度、引張弾性率を測定した。

【0095】(実施例1) オートクレーブに無水コハク酸50.0部およびオクチル酸ジルコニール4.90部を加え、窒素置換を行った。次いで攪拌下にオートクレーブを徐々に130℃まで昇温して無水コハク酸を溶解し、同温度でオートクレーブ内の圧力を4.0~8.5kgf/cm<sup>2</sup>に維持しながら、酸化エチレン23

1. 1部を1時間あたり58部の添加速度で4.0時間にわたって連続的に導入した。酸化エチレン導入後130℃で1.0時間熟成反応を行ってから系を常温にもどすことにより、重合生成物を得た。得られた重合生成物をクロロホルムに溶解させてテトラヒドロフラン中で沈澱精製する操作を3回繰り返して脂肪族ポリエステル

(1)を得た。この脂肪族ポリエステル(1)の収率を求めたところ99.2%であった。また、GPC測定による数平均分子量は14600、DSCによる融点は101.2℃であった。

【0096】得られた脂肪族ポリエステル(1)とポリエチレンテレフタレート(鐘紡(株)製ベルベットEFG-7)とを25/75の重量比率でフラスコに仕込み、窒素気流中、0.9~1.1mmHgの減圧下、280℃の条件で1時間反応させると系内の樹脂が透明になったので反応を終了した。

【0097】得られたブロック化コポリエステルを、240℃、100kgf/cm<sup>2</sup>、2分間の条件でホットプレス法により、厚さ100ミクロンのフィルムを得た。

【0098】(実施例2~4)実施例1で得られた脂肪族ポリエステル(1)とポリエチレンテレフタレート(同上)との反応比率(重量比)を、それぞれ40/60、50/50、75/25に変えた以外は実施例1と同様にして、厚さ100ミクロンのフィルムを得た。

【0099】(実施例5)実施例1で得られた脂肪族ポリエステル(1)12.0部を、温度計、攪拌装置および窒素導入管を付した50ミリリットルのセパラブルフラスコに加え、窒素置換を3回おこなった後、窒素気流中、ドライアイス-メタノールに浸したトラップを備えた真空ポンプで0.9~1.1mmHgの減圧下、温度240℃の条件で1.5時間反応させ、脂肪族ポリエステル(2)を得た。GPC測定による数平均分子量は44000、DSC測定による融点は、102.0℃であった。

【0100】得られた脂肪族ポリエステル(2)40.0部とポリエチレンテレフタレート(鐘紡(株)製ベルベットEFG-7)60.0部をフラスコに仕込み、窒素気流中、0.9~1.1mmHgの減圧下、280℃の条件で1.0時間反応させると系内の樹脂が透明になったので反応を終了した。

【0101】得られたブロックコポリエステルを260℃、100kgf/cm<sup>2</sup>、2分間の条件でホットプレス法により、厚さ100ミクロンのフィルムにした。

【0102】(実施例6)実施例1で得られた脂肪族ポリエステル(1)12.0部を温度計、攪拌装置、窒素導入管を付した50ミリリットルのセパラブルフラスコ

に加え、窒素置換を3回おこなった後、窒素気流中、ドライアイス-メタノールに浸したトラップを備えた真空ポンプで0.9~1.1mmHgの減圧下、温度240℃の条件で3.0時間反応させ、脂肪族ポリエステル(3)を得た。GPC測定による数平均分子量は60000、DSC測定による融点は、102.1℃であった。

【0103】得られた脂肪族ポリエステル(3)40.0部とポリエチレンテレフタレート(鐘紡(株)製ベルベットEFG-7)60.0部をフラスコに仕込み、窒素気流中、0.9~1.1mmHgの減圧下、280℃の条件で1.0時間反応させると系内の樹脂が透明になったので反応を終了した。

【0104】得られたブロックコポリエステルを260℃、150kgf/cm<sup>2</sup>、2分間の条件でホットプレス法により、厚さ100ミクロンのフィルムを得た。

【0105】(比較例1)温度計、攪拌機、窒素導入管および分流冷却器を備えた容量200ミリリットルのセパラブルフラスコに無水コハク酸60.06部、エチレングリコール37.24部およびオクチル酸ジルコニール0.36部を加え、窒素置換を行った。次に8.2時間かけて反応温度148~208℃、フラスコ内の圧力を常圧から0.2mmHgに減圧しながら反応させ、重合生成物を得た。GPC測定による数平均分子量は6500であった。

【0106】得られた重合生成物40.0部とポリエチレンテレフタレート(鐘紡(株)製ベルベットEFG-7)60.0部をフラスコに仕込み、窒素気流中、0.9~1.1mmHgの減圧下、280℃の条件で1.0時間反応させると系内の樹脂が透明になったので反応を終了した。

【0107】得られたブロックコポリエステルを240℃、100kgf/cm<sup>2</sup>、2分間の条件でホットプレス法により、厚さ100ミクロンのフィルムを得た。

【0108】(比較例2)ポリエチレンテレフタレート(鐘紡(株)製ベルベットEFG-7)を260℃、150kgf/cm<sup>2</sup>、2分間の条件でホットプレス法により、厚さ100ミクロンのフィルムを製造し、本発明の柔軟化されたポリエステルフィルムと物性を比較した。

【0109】(比較例3~4)厚さ100ミクロンの、市販の軟質塩化ビニル(PVC)フィルム(三菱化成ビニル(株)製アルトロン#380)およびナイロン6(PA6)フィルムを、本発明のポリエステルフィルムと物性を比較した。

【0110】

【表1】

	PES (MN)	PET/PES (wt/wt)	融点 (℃)	弾性率 (kgf/cm <sup>2</sup> )	引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	伸度 (%)
実施例 1	14600	75/25	228	4900	240	200
実施例 2	14600	60/40	233	590	130	280
実施例 3	14600	50/50	227	1300	130	340
実施例 4	14600	25/75	185	2900	160	430
実施例 5	44000	60/40	220	200	200	440
実施例 6	60000	60/40	213	180	200	420

*Success*

【 0 1 1 1 】

20 【表 2】

	PES (MN)	PET/PES (wt/wt)	融点 (℃)	弾性率 (kgf/cm <sup>2</sup> )	引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	伸度 (%)
比較例 1	6500	60/40	231	1100	140	30
比較例 2	P E T	—	256	12500	460	5
比較例 3	P V C	—	—	500	230	160
比較例 4	P A 6	—	—	4100	480	240

P E T : ポリエチレンテレフタレート

P V C : ポリ塩化ビニル

P A 6 : ナイロン 6

【 0 1 1 2 】

【発明の効果】本発明によれば、脂肪族ポリエステル成分と芳香族ポリエステル成分とを含むブロックコポリエステルの成型の際の加熱で起こるランダム化反応による物性低下がなく、可塑剤のブリードアウトが少なく、柔軟性を有し、透明な軟質塩化ビニルやナイロンに代わる柔軟化されたポリエステルフィルムを提供できる。

【 0 1 1 3 】本発明の柔軟化されたポリエステルフィルムは、例えば一般用あるいは食品用包装用フィルム、マーキングフィルム、農業用ハウスフィルム、農業用マルチフィルム、カバーフィルム、粘着テープ、粘着ラベル、包装ケース、建材ラミネート用フィルム等に有用である。



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100

09328554A

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the polyester film which turned flexibly. The polyester film which turned flexibly is useful as a high elasticity material of the transparency replaced with an elasticity vinyl chloride film or a nylon film.

[0002]

[Description of the Prior Art] The polyethylene terephthalate which is the example of representation of an aromatic polyester (PET), Although used in broad fields, such as fiber, a molding material, wrapping, and magnetic-recording material, from a good mechanical strength, thermal property, and humidity property, transparency, and the property that was excellent in other [ many of ], since flexibility was scarce, it was not used for the film for wrapping, or wrapping, but an elasticity vinyl chloride, nylon, etc. were mainly used as a high elasticity material of transparency.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in an elasticity vinyl chloride, the bleed out of a plasticizer with time happens and it has an environmental problem, such as a film hardening or generating chlorine gas detrimental to a human body in incineration processing further, and from nylon, especially a moisture absorption and a humidity expansion coefficient are large, the smoothness of a film is spoiled, vacuum evaporation processing is difficult and there is a problem of the adhesive strength of printing / lamination layer declining at the time of moisture absorption. Flexible-sized polyester film was expected as a high elasticity material of the transparency which changes to an elasticity vinyl chloride film or a nylon film from these problems.

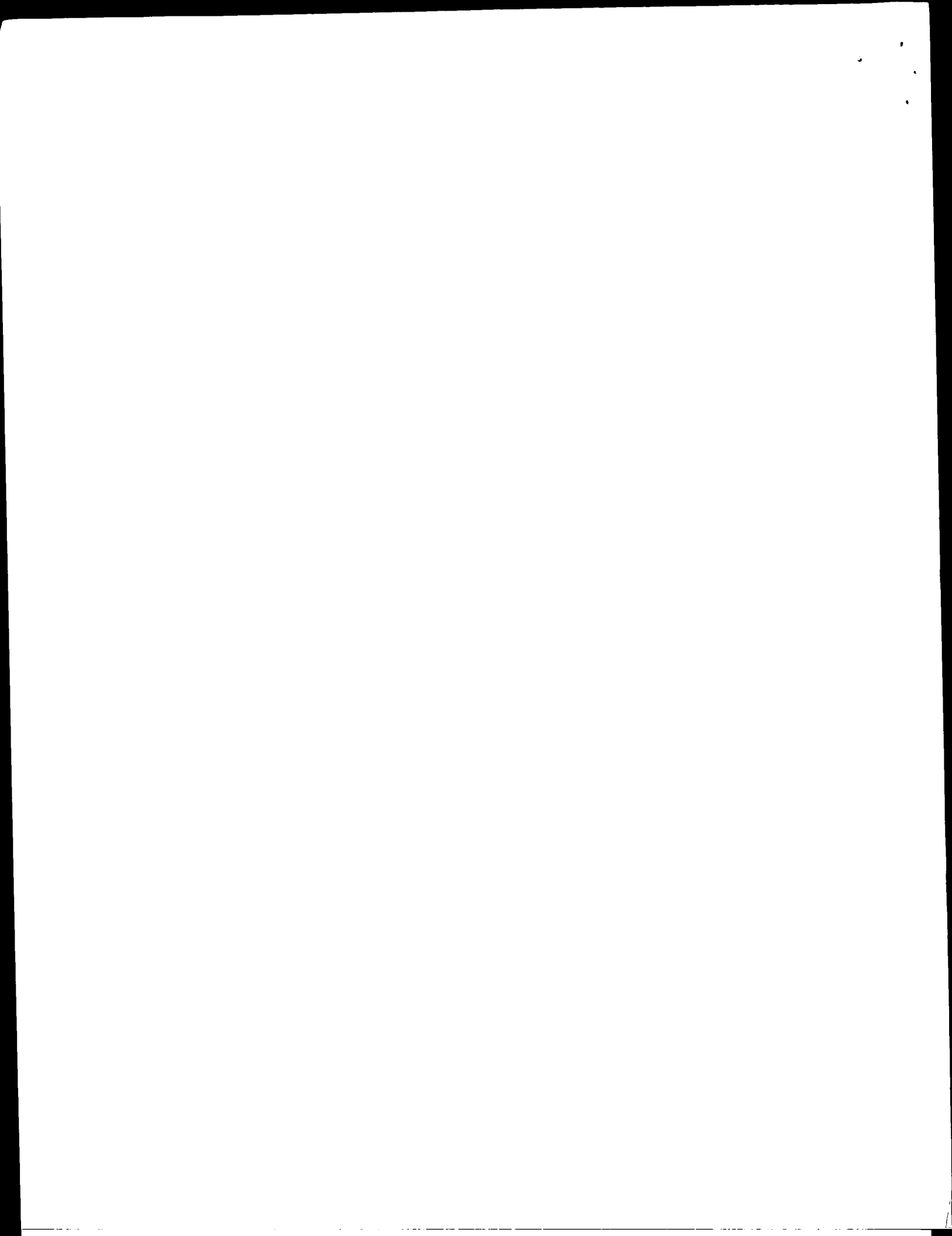
[0004] Although the block KOPORI ester which consists of an aliphatic polyester component and an aromatic-polyester component as a means to solve these problems had been proposed, the physical-properties fall by the randomization reaction which occurs by heating at the time of the number average molecular weight of aliphatic polyester being molding for a low reason was remarkable.

[0005] then, the purpose of this invention is offering the polyester film which the fault of such conventional technology is made to cancel, and the bleed out of a plasticizer is excellent in water resistance few, and replaces a transparent elasticity vinyl chloride or transparent nylon with flexibility and which turned flexibly

[0006]

[Means for Solving the Problem] With the film which comes to contain the block KOPORI ester which an aromatic polyester and specific aliphatic polyester are made to react, and is obtained, this invention persons found out that the above-mentioned purpose could be attained, and reached this invention. That is, this invention relates to the polyester film which comes to contain the block KOPORI ester which an aromatic polyester and with a number average molecular weight of 10000 or more aliphatic polyester are made to react, and is obtained and which turned flexibly.

[0007] As for the modulus of elasticity in tension of this film, it is desirable practically that it is 10 - 10000 kgf/cm<sup>2</sup>.





[0008]

[Embodiments of the Invention] "Flexible-ization" said by this invention means that the value when measuring a modulus of elasticity in tension according to ASTM-D 882-90 (the A method) is falling the film with a thickness of 100 microns as compared with conventional aromatic polyester film.

[0009] the modulus of elasticity in tension of the film of this invention -- usually -- 10 - 10000 kgf/cm<sup>2</sup> - it is 10 - 5000 kgf/cm<sup>2</sup> preferably When moduli of elasticity in tension are less than two 10 kgf/cm, the moderate waist is lost on a film and it is hard to deal with it on it. When a modulus of elasticity in tension exceeds 10000 kgf/cm<sup>2</sup>, flexibility is lost and the feature as wrapping is lost.

[0010] Two or more 50 kgf/cm, the tensile strength of the film of this invention is two or more 100 kgf/cm, and 200% or more and the melting point usually have [ the degree of breaking extension ] 150 degrees C or more preferably desirable [ moreover, ]. A use use will be limited, if it becomes the film of very weak sensibility and the melting point becomes less than [ this ], when tensile strength and the degree of breaking extension are less than [ this ].

[0011] 10000 or more number average molecular weight, the block KOPORI ester used for a block KOPORI ester this invention usually carries out the blocking reaction of the aliphatic polyester of the range of 10000-100000 to an aromatic polyester, and is obtained with it.

[0012] Although especially a limit does not have the reaction ratio of the aforementioned aromatic polyester and the aforementioned aliphatic polyester, it is made for 25 / 75 - 75/25 to turn into 5 / 95 - 95/5 desirable still more preferably by the weight ratio of an aromatic polyester and aliphatic polyester. If there is less aliphatic polyester than this range, the effect of flexible-izing becomes small and is not desirable. Moreover, the melting point becomes low and is not desirable if [ than this range ] more.

[0013] As a method of carrying out a blocking reaction, the aforementioned aromatic polyester and the aforementioned aliphatic polyester are dissolved in melting or a solvent, and the method of making it block according to the (a) ester exchange reaction or the method of carrying out a blocking reaction using a (b) various chain extension agent is mentioned, for example.

[0014] At the aforementioned blocking reaction, a reaction condition changes with methods of using, and a reaction condition changes with various conditions, such as the kind of aromatic polyester made to react, the kind of aliphatic polyester, concentration of the end group, existence of a solvent, a kind of solvent, a kind of chain extension agent, and a moisture regain in the system of reaction.

[0015] As a solvent which can be used for a blocking reaction, inert solvents, such as benzene, toluene, a xylene, a cyclohexane, n-hexane, a dioxane, chloroform, and a dichloroethane, can be raised, for example.

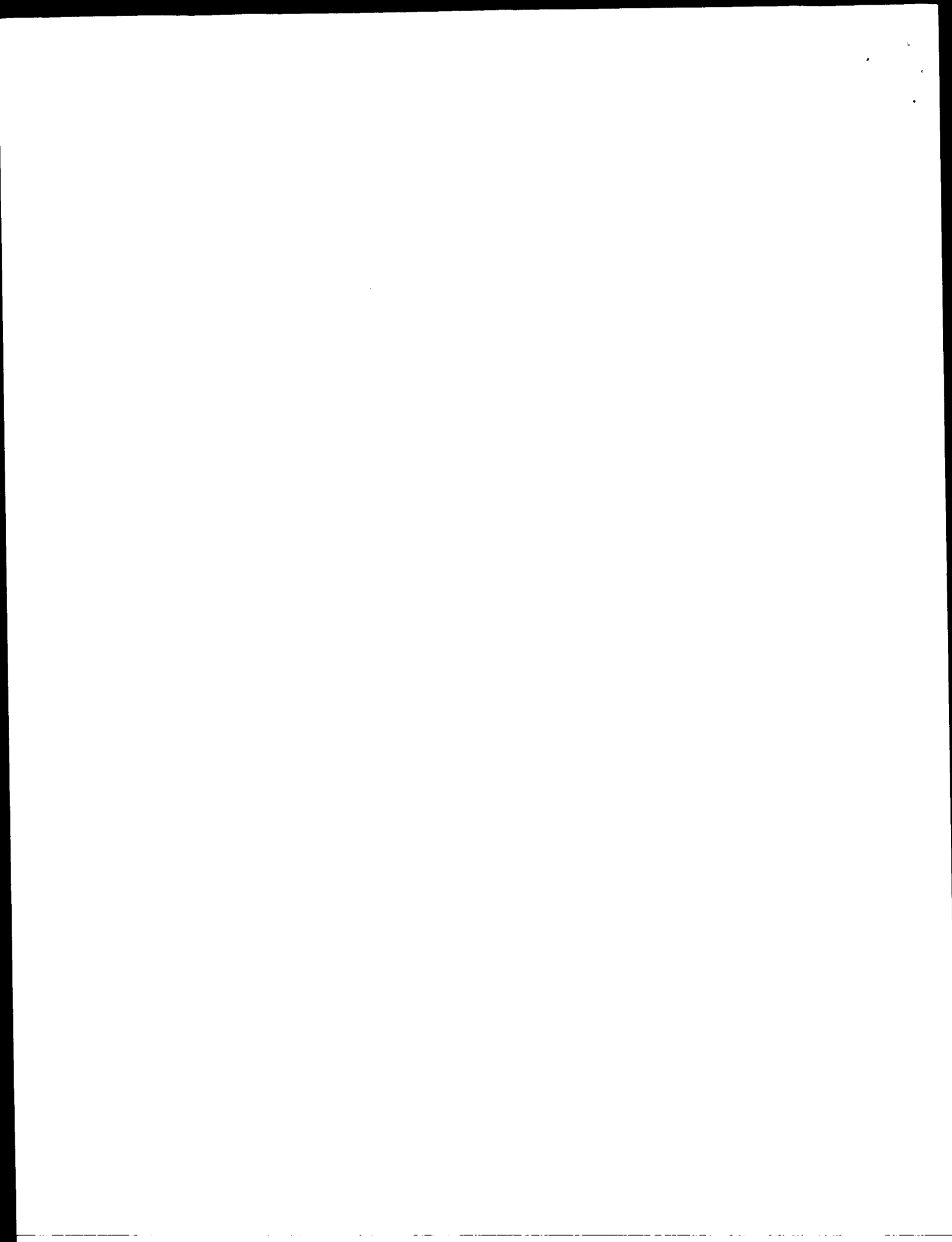
[0016] the ester exchange reaction in the method of the above (a) -- general -- the inside of a nitrogen air current -- 150 degrees C or more 200 degrees C or more are preferably performed with the reaction temperature of 250 degrees C or more still more preferably You may perform the method of the above (a) by any under pressurization, reduced pressure, or an ordinary pressure.

[0017] It is usually necessary to use a small amount of catalyst for the aforementioned ester exchange reaction. Although there will be especially no limit as a catalyst if usually used, organometallic compounds, such as Ti, germanium, Zn, Fe, Mn, Co, Zr, Hf, V, Ir, La, Ce, Li, calcium, Mg, Sn, Ba, and nickel, organic acid chloride, a metal alkoxide, a metallic oxide, a metal hydroxide, a carbonate, phosphate, a sulfate, a nitrate, and a chloride are mentioned. The amount of the catalyst used is 0.001 - 5 weight section to the aliphatic polyester 100 weight section usually obtained, and this better \*\* is the 0.01 to 0.5 weight section. However, when using the aromatic polyester or aliphatic polyester which already included these catalysts, even if it performs an ester exchange reaction, without newly adding a catalyst, it does not interfere at all.

[0018] Moreover, generally 20-300 degrees C of reactions by the chain extension agent in the method of the above (b) are preferably performed with the reaction temperature of 100-200 degrees C among a nitrogen air current.

[0019] You may perform the method of the above (b) by any under pressurization, reduced pressure, or an ordinary pressure.

[0020] As the aforementioned chain extension agent, isocyanate, epoxy, an aziridine, oxazoline, a



polyvalent metal compound, a polyfunctional acid anhydride, phosphoric ester, phosphorous acid ester, etc. are mentioned, and a kind or two sorts or more may be combined.

[0021] Although there is especially no limit as an isocyanate compound, it is what has two or more isocyanato groups in a monad. For example, tolylene-diisocyanate (it is called "TDI"), 4, and 4'-diphenylmethane diisocyanate (it is called "MDI"), Hexamethylene diisocyanate, a xylylene diisocyanate, a meta-xylylene diisocyanate, 1, 5-naphthalene diisocyanate, hydrogenation diphenylmethane diisocyanate, A hydrogenation tolylene diisocyanate, a hydrogenation xylylene diisocyanate, isocyanate-compounds [, such as an isophorone diisocyanate, ]; -- buret polyisocyanate compound; like Sumi Joule N (the Sumitomo Beyer urethane company make) -- Desmodur IL -- HL (Beyer A.G. company make), the polyisocyanate compound which has an isocyanurate ring like Coronate EH (product made from Japanese Polyurethane Industry); The adduct polyisocyanate compound like Sumi Joule L (Sumitomo Beyer Urethane company make), The adduct polyisocyanate compound like Coronate HL (Japanese polyurethane company make) etc. can be mentioned. These can be used independently and also they can also use two or more sorts together. Moreover, you may use block isocyanate.

[0022] Although especially the reaction ratio of polyester and an isocyanate compound is not limited, it is desirable that the ratios (NCO/OH (mole ratio)) of the isocyanato group which an isocyanate compound has, and the hydroxyl group which polyester has are 0.5-3.0 for example, and it is more desirable that it is 0.8-1.5.

[0023] In addition, in order to promote the urethane-ized reaction of polyester and an isocyanate compound, it is free to use well-known catalysts, such as an organotin compound and tertiary amine, if needed.

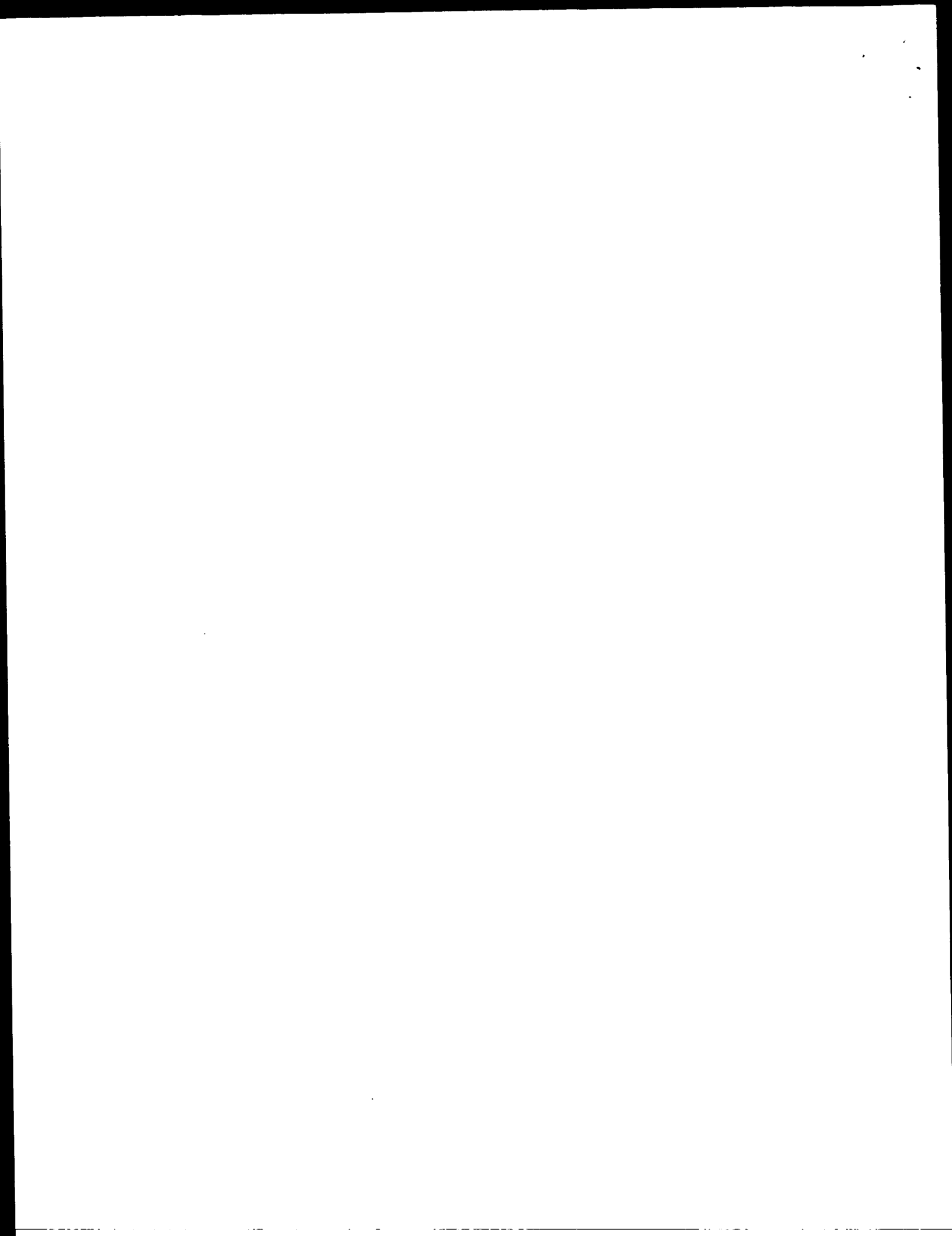
[0024] Although there is especially no limit as an epoxy compound, it is what has an at least two-piece epoxy group in a molecule. For example, ethylene glycol diglycidyl ether (poly), propylene-glycol (poly) diglycidyl ether, Polytetramethylene glycol diglycidyl ether, resorcinol diglycidyl ether, Neopentyl glycol diglycidyl ether, 1, 6-hexanediol diglycidyl ether, Adipic-acid diglycidyl ester, omicron-phthalic-acid diglycidyl ester, Terephthalic-acid diglycidyl ester, hydroquinone diglycidyl ether, Bisphenol S diglycidyl ether, glycerol diglycidyl ether, Sorbitol polyglycidyl ether, sorbitan polyglycidyl ether, Polyglycerol polyglycidyl ether, pentaerythritol polyglycidyl ether, Diglycerol polyglycidyl ether, triglycidyl tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate, glycerol triglycidyl ether, trimethylolpropane polyglycidyl ether, etc. are mentioned.

[0025] In addition, in order to promote the reaction of polyester and an epoxy compound, it is free to use well-known catalysts, such as tertiary amine, quaternary ammonium salt, and an imidazole compound, if needed.

[0026] Although there is especially no limit as an aziridine compound, for example 2 and 2'-screw hydroxymethyl butanol-tris [3-(1-aziridinyl) propionate], An ethylene glycol-screw [3-(1-aziridinyl) propionate], A polyethylene-glycol-screw [3-(1-aziridinyl) propionate], A propylene-glycol-screw [3-(1-aziridinyl) propionate], A polypropylene-glycol-screw [3-(1-aziridinyl) propionate], A tetramethylene-glycol-screw [3-(1-aziridinyl) propionate], A polytetramethylene glycol-screw [3-(1-aziridinyl) propionate], A - tetramethylen screw ethylene urea, and N and N', N'-pentamethylene screw ethylene urea, A - hexamethylene screw ethylene urea, and N and N', N'-heptamethylene screw ethylene urea, A - octamethylene screw ethylene urea, and N and N', N'-phenylene screw ethylene urea, N, an N'-toluylene screw ethylene urea, N, N'-diphenyl -4, a 4'-screw ethylene urea, 3, a 3' - dimethyl diphenyl 4 and 4'-screw ethylene urea, 3, a 3' - dimethoxy diphenyl 4 and 4'-screw ethylene urea, Diphenylmethane P, P-screw ethylene urea, etc. are mentioned. These kinds or two sorts or more can be used.

[0027] The amount of the aziridine compound used is 0.001 - 10 % of the weight to polyester, and is 0.01 - 5 % of the weight more preferably.

[0028] Although there is especially no limit as an oxazoline compound, for example 2-oxazoline, 2-methyl-2-oxazoline, 2-ethyl-2-oxazoline, 2-isopropyl-2-oxazoline, 2-butyl-2-oxazoline, 2-phenyl-2-oxazoline, - screw - (2-oxazoline), and 2 and 2', 2'-methylene-screw - (2-oxazoline), - ethylene-screw - (2-oxazoline), and 2 and 2', 2'-trimethylene-screw - (2-oxazoline), - tetramethylen-screw - (2-



oxazoline), and 2 and 2' 2, 2'-hexamethylene-screw - (2-oxazoline), - octamethylene-screw - (2-oxazoline), and 2 and 2' 2, 2'-ethylene-screw - (4 and 4'-dimethyl-2-oxazoline), -p-phenylene-screw - (2-oxazoline), and 2 and 2' 2, 2'-m-phenylene-screw - (2-oxazoline), 2 and 2'-m-phenylene-screw - (4 and 4'-dimethyl-2-oxazoline), a screw-(2-oxazolinyl cyclohexane) sulfide, a screw-(2-oxazolinyl norbornane) sulfide, etc. are mentioned. A kind or two sorts or more can be used out of these. They are 2 and 2'-m-phenylene-screw - (2-oxazoline) and a screw-(2-oxazolinyl norbornane) sulfide still more preferably.

[0029] Although especially the reaction ratio of polyester and an oxazoline compound is not limited, it is desirable that the ratios (Ox/COOH (mole ratio)) of 2-oxazoline machine (Ox) which an oxazoline compound has, and the carboxyl group (COOH) which polyester has are 0.5-10.0 for example, and it is more desirable that it is 0.8-5.0.

[0030] In addition, in order to promote the reaction of polyester and an oxazoline compound, it is free to use well-known catalysts, such as an amine salt of an acid compound, if needed.

[0031] Although there is especially no limit as a polyvalent metal compound, an organometallic compound, a metal salt, a metal alkoxide, etc. more than divalent are mentioned.

[0032] As a desirable metal of the organometallic compound more than divalent, and/or a metal salt, zinc, calcium, copper, iron, magnesium, cobalt, barium, etc. are mentioned. Separation, recoverable zinc (II) acetylacetonate, zinc acetate, a zinc formate, propionic-acid zinc, a zinc carbonate, etc. are mentioned by making the opposite anion of a polyvalent metal compound into volatile matter after neutralization and out of the system of reaction still more preferably.

[0033] As a metal alkoxide, aluminum isopropoxide, a Monod sec-butoxy aluminum JIISOPUROPI rate, an aluminum ethylate, tetraisopropoxy titanium, tetra-n-butoxytitanium, tetrapod (2-ethylhexyloxy) titanium, tetrastearoyloxy titanium, etc. are mentioned.

[0034] Although especially the reaction ratio of polyester and a polyvalent metal compound is not limited, it is desirable that ratios (metallic compounds/COOH (mole ratio)) with the carboxyl group which it has in neutralization with the carboxyl group of a polyester end, the organometallic compound more than divalent, and/or a metal salt (for example, metallic compounds and polyester) are 0.1-2.0, and it is more desirable that it is 0.2-1.2.

[0035] It is desirable that it is 0.1-2.0 in the case of the reaction of the hydroxyl group of a polyester end and a metal alkoxide (for example, the ratio of metallic compounds and the hydroxyl group which polyester has) (metallic compounds/OH (mole ratio)), and it is more desirable that it is 0.2-1.2.

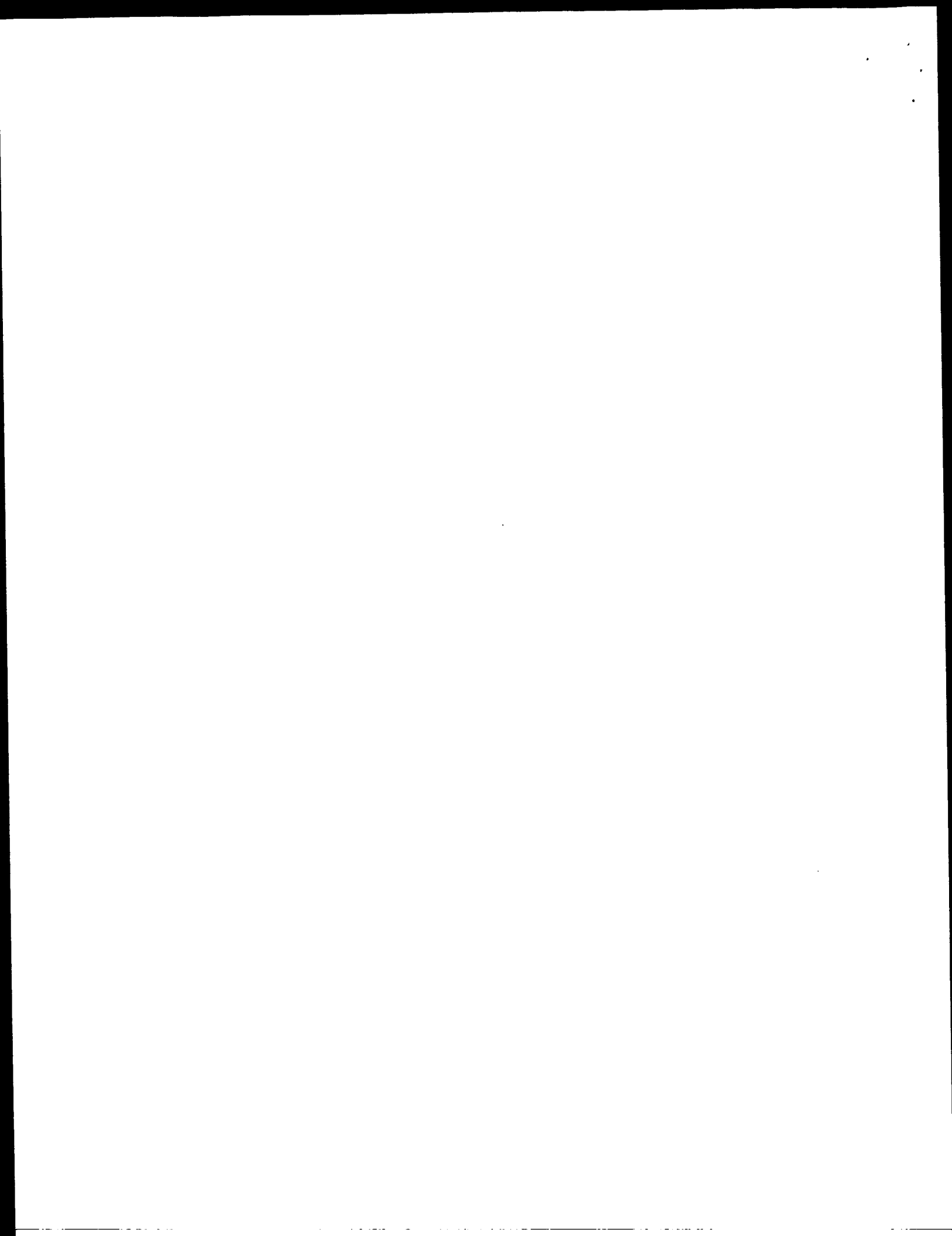
[0036] As a polyfunctional acid anhydride, especially a limit is 2 pyromellitic dianhydride and benzophenone tetrapod carboxylic-acid 2 anhydride and butane, for example, although there is nothing. - 1, 2, 3, 4-tetrapod carboxylic-acid 2 anhydride, a maleic-anhydride homopolymer, a maleic-anhydride-vinyl acetate copolymer, a maleic-anhydride-ethylene copolymer, a maleic-anhydride-isobutylene copolymer, a maleic-anhydride-isobutyl-vinyl-ether copolymer, a maleic-anhydride-acrylonitrile copolymer, a maleic-anhydride-styrene copolymer, etc. are mentioned.

[0037] The amount of the polyfunctional acid anhydride used is 0.001 - 10 % of the weight to polyester, and is 0.01 - 5 % of the weight more preferably.

[0038] although there is especially no limit as phosphoric ester or phosphorous acid ester -- a diester and triester -- any are sufficient, and although a methyl, ethyl, a propyl, butyl, a phenyl, 2-ethylhexyl, etc. are mentioned as an ester machine, when reactivity and economical efficiency are taken into consideration, a methyl, ethyl, and a phenyl are desirable

[0039] The amount of phosphoric ester or the phosphorous acid ester used is 0.001 - 10 % of the weight to polyester, and is 0.01 - 5 % of the weight more preferably.

[0040] Moreover, as a standard of reaction time, although based also on a reactor and a reaction scale It is for about 5 hours from the time (at the time of the inside of the system of reaction becoming transparence from the letter of suspension) of an aromatic polyester and aliphatic polyester blocking. When only the upright film which only blended an aromatic polyester and aliphatic polyester is obtained after ending a reaction, when the inside of a system is a letter of suspension, and it becomes in 5 hours or more, the fall of the melting point by randomization is remarkable, and since an elastic modulus also



begins to increase, it is not desirable.

[0041] In the case of the aforementioned blocking reaction, the Lynn system compound, a sulfur ester system compound, a hindered phenol system compound, a hindered amine system compound, etc. can be added as occasion demands because of suppression and prevention of the randomization reaction of the aforementioned aromatic polyester and the aforementioned aliphatic polyester.

[0042] Moreover, it responds to the aforementioned block KOPORI ester at the need, and is a book about other components, for example, a crystalline-nucleus agent, a pigment, a color, a heat-resistant agent, an antioxidant, a weathering agent, lubricant, an antistatic agent, a stabilizer, a bulking agent, a reinforcement, a flame retarder, a plasticizer, and other polymers.

[0043] The aromatic polyester which is the raw material of the block KOPORI ester in an aromatic-polyester this invention can be obtained by the well-known method mainly using a terephthalic acid and a two or more-carbon number glycol. What aromatic dicarboxylic acids, such as an isophthalic acid, 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, 1, 4-naphthalene dicarboxylic acid, a diphenyl carboxylic acid, difenoxycarboxylic acid, a diphenylsulfone dicarboxylic acid, and a diphenyl-ether dicarboxylic acid, were mentioned, for example, could carry out small rate copolymerization of these as polybasic acid other than a terephthalic acid, and carried out little copolymerization of the aliphatic dicarboxylic acids, such as a succinic acid and an adipic acid, in the range to which physical properties do not fall depending on the case may be used. As a two or more-carbon number glycol, ethylene glycol, a propylene glycol, 1, 3-propanediol, 1, 4-butanediol, neopentyl glycol, 1,5-pentanediol, 1, 6-hexandiol, a deca methylene glycol, etc. are mentioned, for example. When the melting point of the aromatic polyester obtained and economical efficiency are taken into consideration among these, the combination of a terephthalic acid, ethylene glycol and a terephthalic acid, and 1 and 4-butanediol is desirable.

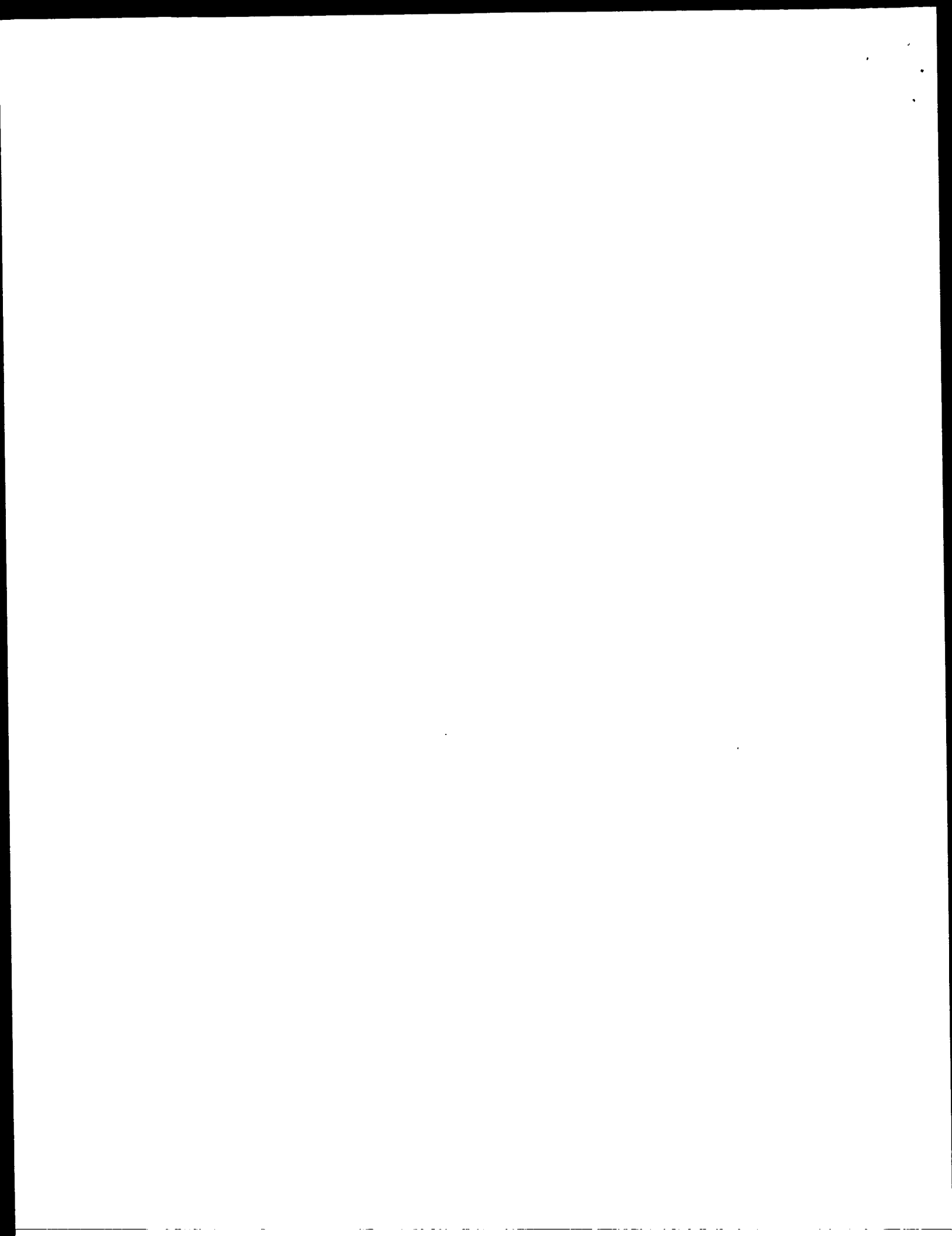
[0044] the aromatic polyester like the above -- further -- you may be polyester which carried out little copolymerization more than of a kind of the multifunctional compound of three or more organic functions like 2 pyromellitic dianhydride and benzophenone tetrapod carboxylic-acid 2 anhydride, a trimethylol propane, and a pentaerythritol as occasion demands

[0045] although it will not be limited especially if the molecular weight of the aliphatic polyester which is the raw material of the block KOPORI ester in an aliphatic polyester this invention is 10000 or more number average molecular weight -- usually -- 10000-100000 -- desirable -- 25000-80000 -- it is the range of 40000-70000 still more preferably In order to prevent the physical-properties fall by the randomization reaction of aliphatic polyester and an aromatic polyester, the number average molecular weight of aliphatic polyester is or more at least 10000 need. If it becomes lower than this, the physical-properties fall by randomization or the fall of the melting point will become remarkable. When thermal degradation, thermal intensity, etc. are taken into consideration, as for the number average molecular weight of aliphatic polyester, 25000 or more are desirable, and 40000 or more are still more desirable. Moreover, for making number average molecular weight or more into 100000, it requires for a long time at a reaction, and is industrially disadvantageous. Since the volatile matter generated by decomposition etc. at reacting for a long time increases, it is 100000 or less, as for number average molecular weight, 80000 or less are desirable, and 70000 or less are still more desirable.

[0046] In order to obtain the aforementioned aliphatic polyester, the method of carrying out ring opening polymerization of the cyclic ether to the method (ii) cyclic anhydride which carries out the polycondensation of (i) polybasic acid (or the ester) and the glycol etc. is mentioned.

[0047] As polybasic acid used by the method of (i), a succinic acid, an adipic acid, a suberic acid, a sebacic acid, an azelaic acid, the Deccan dicarboxylic acid, an OKUTA decane dicarboxylic acid, dimer acids, or those ester is mentioned, for example, and ethylene glycol, a propylene glycol, 1, 3-propanediol, 1, 4-butanediol, neopentyl glycol, 1,5-pentanediol, 1, 6-hexandiol, a deca methylene glycol, glycol, etc. are mentioned as a glycol, for example. Moreover, it is also possible to use polyoxy alkylene glycol as a part of glycol component, for example, polyoxy ethylene glycol, a polyoxypropylene glycol, polyoxy tetramethylene glycols, and these copolymers are illustrated.

[0048] It may mix the first stage and the whole quantity of a polybasic acid (or the ester) component and a glycol component may be made to react on the occasion of manufacture of aliphatic polyester, or even





if it divides and adds with advance of a reaction, it does not interfere. As a polycondensation reaction, also by combined use of the usual ester-interchange method or the esterifying method, and also both, it is possible and polymerization degree can be raised by making the inside of a reaction container pressurization or reduced pressure as occasion demands. It is usually necessary to use a small amount of catalyst for an ester exchange reaction. Although there will be especially no limit as a catalyst if usually used, organometallic compounds, such as Ti, germanium, Zn, Fe, Mn, Co, Zr, Hf, V, Ir, La, Ce, Li, calcium, Mg, Sn, Ba, and nickel, organic acid chloride, a metal alkoxide, a metallic oxide, a metal hydroxide, a carbonate, phosphate, a sulfate, a nitrate, and a chloride are mentioned. The amount of the catalyst used is 0.001 - 5 weight section to the aliphatic polyester 100 weight section usually obtained, and this better \*\* is the 0.01 to 0.5 weight section.

[0049] The aliphatic polyester which has the structural unit which consists of the aforementioned polybasic acid (or the ester) and the aforementioned glycol by the above method of (i) is obtained. When the melting point of the aliphatic polyester obtained, a glass transition point, and economical efficiency are taken into consideration among these, the aliphatic polyester which has the structural unit which consists of a succinic acid and the two or more-carbon number aforementioned glycol is desirable, and the aliphatic polyester which has the structural unit which consists of the structural unit which consists of a succinic acid and ethylene glycol and/or a succinic acid, and 1 and 4-butanediol is still more desirable.

[0050] As a cyclic anhydride used by the method of (ii), a succinic anhydride, a maleic anhydride, itaconic acid anhydride, an anhydrous glutaric acid, an anhydrous adipic acid, an anhydrous citraconic acid, etc. are mentioned, for example. As cyclic ether, ethylene oxide, propylene-oxide, cyclohexene oxide, styrene-oxide, epichlorohydrin, allyl-glycidyl-ether, phenyl-glycidyl-ether, tetrahydrofuran, OKISEPAN, 1, and 3-dioxolane etc. is mentioned, for example. Ring opening polymerization can be performed by methods, such as a polymerization in the inside of a solvent, and a bulk polymerization, using a well-known ring-opening-polymerization catalyst.

[0051] The aliphatic polyester which has the structural unit which consists of the aforementioned cyclic anhydride and the aforementioned cyclic ether by the above method of (ii) is obtained. When the melting point of the aliphatic polyester obtained, a glass transition point, and economical efficiency are taken into consideration among these, the aliphatic polyester which has the structural unit which consists of a succinic anhydride and the aforementioned cyclic ether is desirable, and the aliphatic polyester which has the structural unit which consists of a succinic anhydride and ethylene oxide is still more desirable.

[0052] As a method of manufacturing efficiently industrially in comparatively short time in the method of obtaining such aliphatic polyester, the method of carrying out ring opening polymerization of the cyclic anhydride and cyclic ether of (ii) is more desirable.

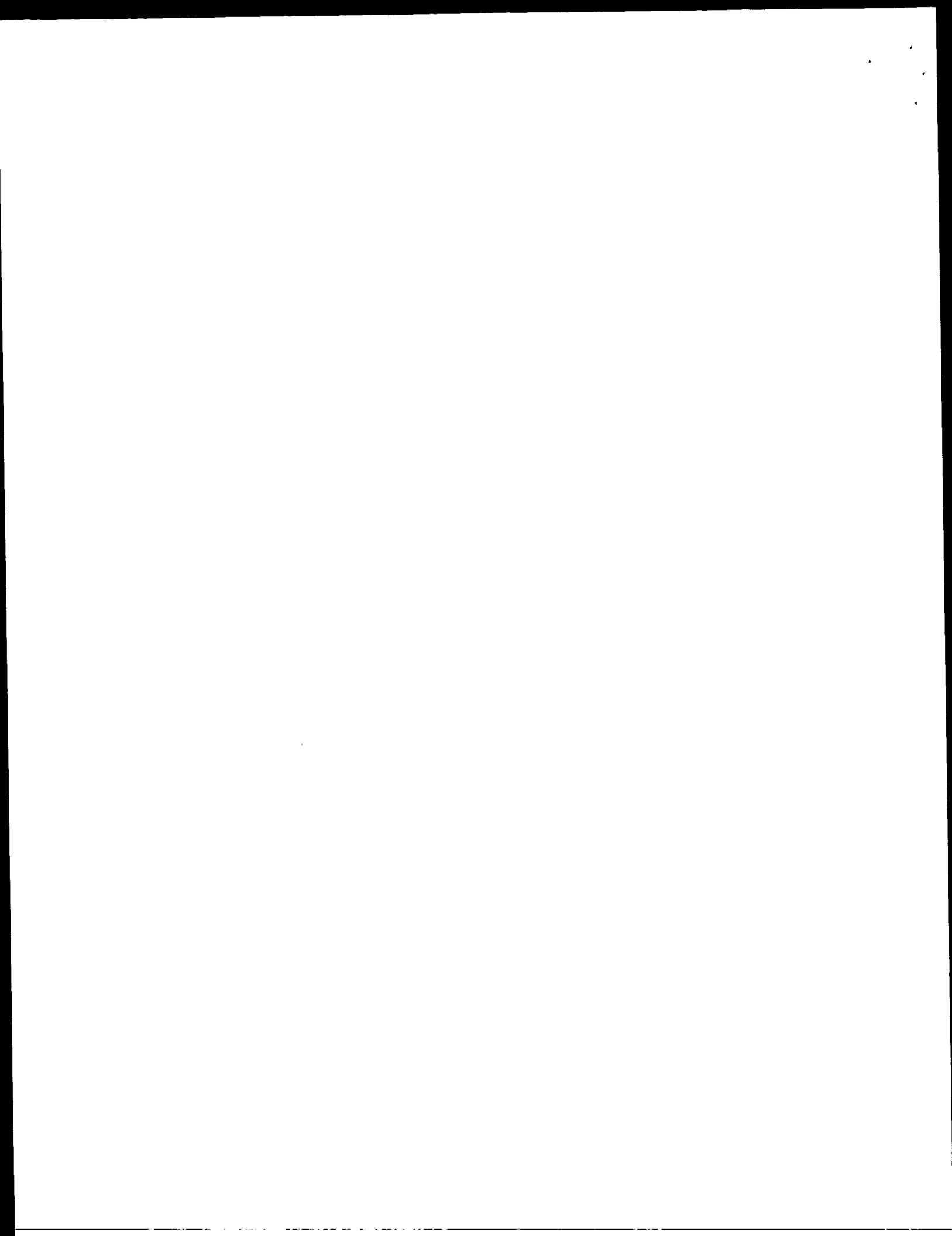
[0053] Below, it explains in more detail about the cyclic anhydride of (ii), and the ring opening polymerization of cyclic ether.

[0054] Not homopolymerizing cyclic anhydrides, such as a succinic anhydride used for the method of (ii), until now was known. The polyester in which the acid component and the alcoholic component carried out alternating copolymerization substantially may be made to generate for a short time by adding sequentially and carrying out the polymerization of the cyclic ether to the bottom of existence of a polymerization catalyst to such a cyclic anhydride that is not homopolymerized.

[0055] This polymerization can be performed by methods, such as a polymerization in the inside of a solvent, and a bulk polymerization. By the polymerization in the inside of a solvent, it is made to dissolve in a solvent and a cyclic anhydride is used, and by the bulk polymerization, since melting of the cyclic anhydride is carried out, it is used for this invention.

[0056] A batch process or continuous system can also perform the polymerization in the inside of a solvent, and inert solvents, such as benzene, toluene, a xylene, a cyclohexane, n-hexane, a dioxane, chloroform, and a dichloroethane, can be raised as a solvent used in that case, for example.

[0057] As a polymerization catalyst, there is especially no limitation and it uses what is used in case ring opening polymerization of the polyester is usually carried out. For example, a tetramethoxy zirconium, a



tetrapod ethoxy zirconium, A tetrapod-iso-propoxy zirconium, tetrapod-iso-butoxyzirconium, Tetrapod-n-butoxyzirconium, tetrapod-t-butoxyzirconium, TORIE -- an ibis -- a sial minium, tree n-propoxy aluminum, and tree iso-propoxy aluminum -- Tree n-butoxy aluminum, tree iso-butoxy aluminum, Tree sec-butoxy aluminum, Monod sec-butoxy-G iso-propoxy aluminum, Ethyl acetoacetate aluminum JIISOPUROIPIRETO, aluminum tris (ethyl acetoacetate), Tetrapod ethoxy titanium, tetrapod-iso-propoxytitanium, tetrapod-n-propoxytitanium, Tetra-n-butoxytitanium, tetrapod-sec-butoxytitanium, tetrapod-t-butoxytitanium, A tree iso-propoxy gallium, tree iso-propoxy antimony, Tree iso-butoxy antimony, trimethoxy boron, TORIETOKISHI boron, Tree iso-propoxy boron, tree n-propoxy boron, tree iso-butoxy boron, Tree n-butoxy boron, tree sec-butoxy boron, tree t-butoxy boron, A tree iso-propoxy gallium, tetramethoxy germanium, Tetrapod ethoxy germanium, tetrapod-iso-propoxy germanium, Tetrapod-n-propoxy germanium, tetrapod-iso-butoxy germanium, Tetrapod-n-butoxy germanium, tetrapod-sec-butoxy germanium, Metal ARUKOKIDO, such as tetrapod-t-butoxy germanium; An antimony pentachloride, Halogenides, such as a zinc chloride, a lithium bromide, chlorination tin (IV), a cadmium chloride, and boron-trifluoride diethylether; A trimethylaluminum, A triethylaluminum, diethyl aluminum chloride, ethyl aluminum dichloride, Alkylaluminum, such as tree iso-butyl aluminum; Dimethyl zinc, Dialkylzincs, such as diethylzinc and diisopropyl zinc; A triaryl amine, The third class amines, such as a triethylamine, a tree n-octyl amine, and a benzyl dimethylamine; A tungstophosphoric acid, A heteropolyacid and its alkali-metal salts, such as a molybdophosphoric acid and a tungstosilicic acid; 3 zirconium chlorides, Zirconium compounds, such as zirconyl octylate, zirconyl stearate, and zirconyl nitrate, etc. are mentioned, and zirconyl octylate, a tetrapod alkoxy zirconium, and especially a thoria RUKOKI sial minium compound are desirable especially. Although there is especially no limit in the amount of the polymerization catalyst used, it is usually 0.001 - 10 % of the weight to the total quantity of a cyclic anhydride and cyclic ether. You may add to a cyclic anhydride and the addition method of a polymerization catalyst may be serially added like cyclic ether.

[0058] Although there will be especially no limit if polymerization temperature is temperature to which a cyclic anhydride and cyclic ether react, 50-150-degree C 10-250 degrees C are 100-150 degrees C still more preferably preferably. Although the pressure in a reaction container changes with the existence of reaction temperature and a solvent, or kinds of solvent on the occasion of a reaction, the increase in the unreacted cyclic ether accompanying elevation of the pressure by successive addition of cyclic ether will increase the polyether component in a resultant, and is not desirable. Therefore, the pressure in a reaction container is ordinary-pressure - 50 kgf/cm<sup>2</sup>. It is ordinary-pressure - 15 kgf/cm<sup>2</sup> preferably and more preferably. Cyclic ether is added so that it may become.

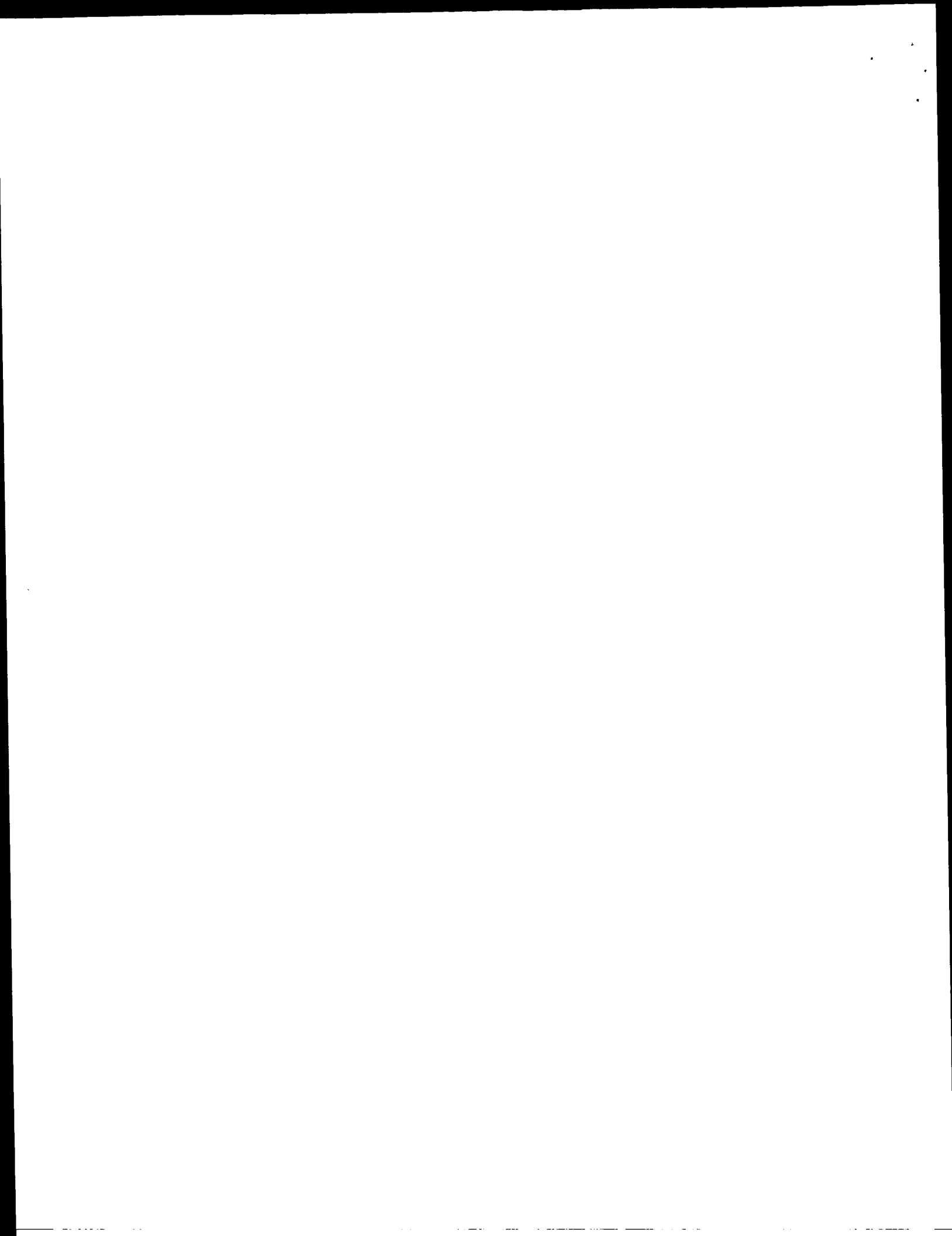
[0059] To the cyclic-anhydride 100 weight section, per hour, serial addition of cyclic ether has desirable 3 - 90 weight section, and performs cyclic ether at a rate of 5 - 50 weight section more preferably.

[0060] When the addition speed of cyclic ether is slower than 3 weight sections of a minimum, it is not industrially desirable that a reaction serves as a long time and productivity falls etc. Moreover, when quicker than 90 maximum weight sections, the polyether component in a resultant increases and only the low polyester of the melting point is obtained.

[0061] In addition, serial addition of cyclic ether may be not adding cyclic ether collectively, and any of the method of dividing into the method and multi-stage story which are dropped continuously, and adding intermittently are sufficient as it. It is good to add continuously so that an addition may not be changed sharply with time preferably.

[0062] As a desirable embodiment of the above method of (ii) It is a pressure in a reaction container under existence of a polymerization catalyst to the reaction container which taught the cyclic anhydride which specifically makes a principal component the succinic anhydride dissolved into melting or the solvent 0 kgf/cm<sup>2</sup> - 50 kgf/cm<sup>2</sup> Maintaining It is desirable that adding sequentially the cyclic ether which makes an ethyleneoxide a principal component at a rate of per [ 3 ] hour - 90 weight sections to the cyclic-anhydride 100 weight section uses the aliphatic polyester of the ring breakage copolymer which was mentioned and was obtained in this way.

[0063] As for the cyclic anhydride in the method of (ii), and the reaction ratio of cyclic ether, it is



desirable to make it become the ratio of 40 / 60 - 60/40 by these mole ratios, and if it takes into consideration that a residual cyclic anhydride and the end carboxyl group of aliphatic polyester reduce the physical properties of polyester, in order to add cyclic ether superfluously, it is still more desirable to make it become the ratio of 40 / 60 - 49/51. By doing in this way, the end carboxyl group of aliphatic polyester becomes less than 50% in [ all ] an end group, and its thermal resistance improves. When it separates from the range of this ratio, an unreacted monomer may increase and yield may fall. After finishing adding serially the cyclic ether of the specified quantity determined in consideration of the aforementioned mole ratio by this invention, it is desirable to continue a polymerization and to ripe with the aforementioned reaction temperature. What is necessary is just to separate the polyester generated from the polymerization system after a digestion reaction.

[0064] A low case [ 10000 ], macromolecule quantification may be further carried out by the ester exchange reaction, the aliphatic polyester obtained by the method of (i) and (ii) may also make it react with various chain extension agents, and number average molecular weight may carry out macromolecule quantification.

[0065] As a chain extension agent which can be used for it, isocyanate, epoxy, an aziridine, oxazoline, a polyvalent metal compound, a polyfunctional acid anhydride, phosphoric ester, phosphorous acid ester, etc. are mentioned, and a kind or two sorts or more may be combined.

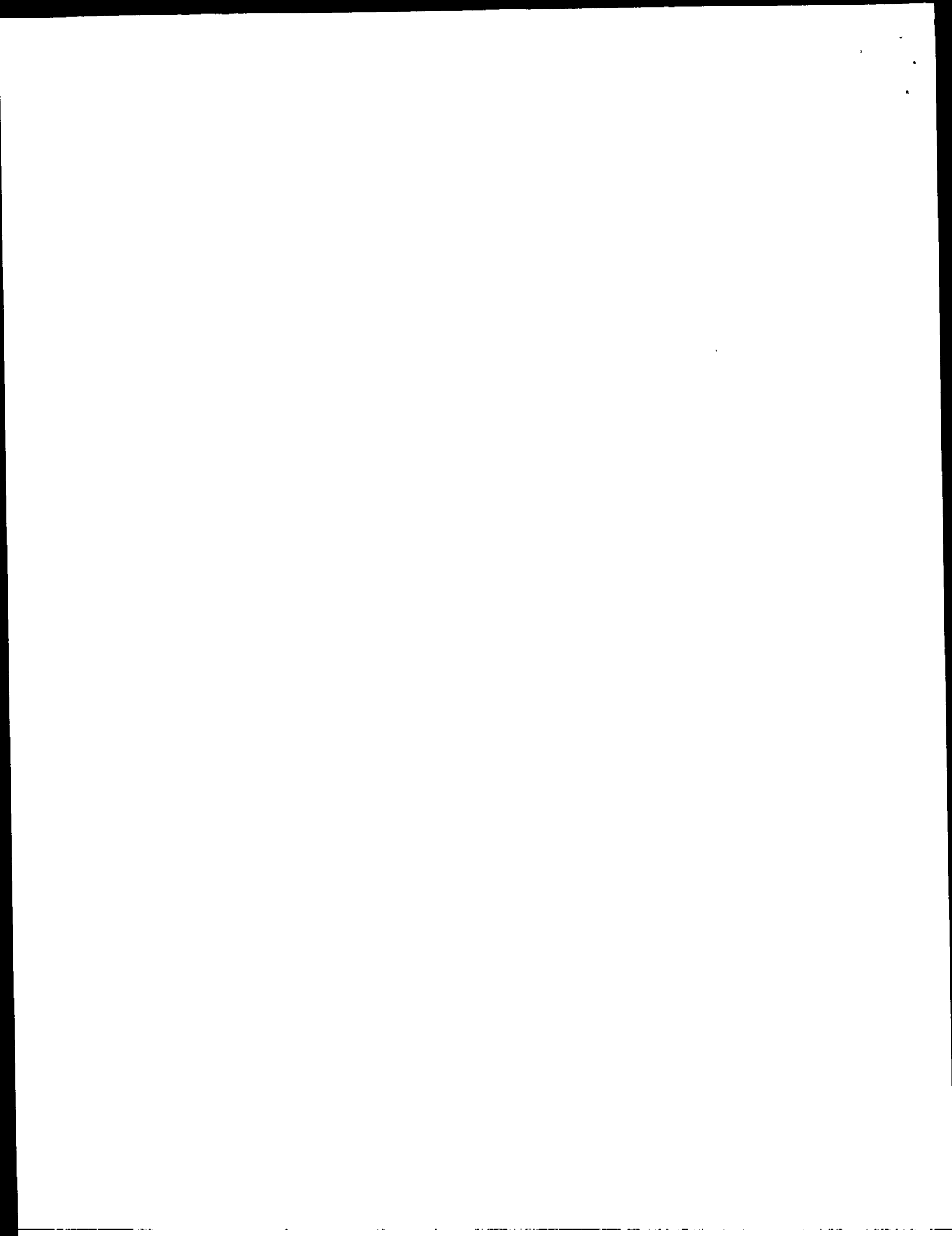
[0066] Although there is especially no limit as an isocyanate compound, it is what has two or more isocyanato groups in a monad. For example, tolylene-diisocyanate (it is called "TDI"), 4, and 4'-diphenylmethane diisocyanate (it is called "MDI"), Hexamethylene diisocyanate, a xylylene diisocyanate, a meta-xylylene diisocyanate, 1, 5-naphthalene diisocyanate, hydrogenation diphenylmethane diisocyanate, A hydrogenation tolylene diisocyanate, a hydrogenation xylylene diisocyanate, isocyanate-compounds [ , such as an isophorone diisocyanate, ]; -- buret polyisocyanate compound; like Sumi Joule N (the Sumitomo Beyer urethane company make) -- Desmodur IL -- HL (Beyer A.G. company make), the polyisocyanate compound which has an isocyanurate ring like Coronate EH (product made from Japanese Polyurethane Industry); The adduct polyisocyanate compound like Sumi Joule L (Sumitomo Beyer Urethane company make), The adduct polyisocyanate compound like Coronate HL (Japanese polyurethane company make) etc. can be mentioned. These can be used independently and also they can also use two or more sorts together. Moreover, you may use block isocyanate.

[0067] Although especially the reaction ratio of aliphatic polyester and an isocyanate compound is not limited, it is desirable that the ratios (NCO/OH (mole ratio)) of the isocyanato group which an isocyanate compound has, and the hydroxyl group which aliphatic polyester has are 0.5-3.0 for example, and it is more desirable that it is 0.8-1.5.

[0068] In addition, in order to promote the urethane-ized reaction of aliphatic polyester and an isocyanate compound, it is free to use well-known catalysts, such as an organotin compound and tertiary amine, if needed.

[0069] Although there is especially no limit as an epoxy compound, it is what has an at least two-piece epoxy group in a molecule. For example, ethylene glycol diglycidyl ether (poly), propylene-glycol (poly) diglycidyl ether, Polytetramethylene glycol diglycidyl ether, resorcinol diglycidyl ether, Neopentyl glycol diglycidyl ether, 1, 6-hexanediol diglycidyl ether, Adipic-acid diglycidyl ester, omicron-phthalic-acid diglycidyl ester, Terephthalic-acid diglycidyl ester, hydroquinone diglycidyl ether, Bisphenol S diglycidyl ether, glycerol diglycidyl ether, Sorbitol polyglycidyl ether, sorbitan polyglycidyl ether, Polyglycerol polyglycidyl ether, pentaerythritol polyglycidyl ether, Diglycerol polyglycidyl ether, triglycidyl tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate, glycerol triglycidyl ether, trimethylolpropane polyglycidyl ether, etc. are mentioned.

[0070] The reaction with an epoxy compound carries out the ring opening reaction of the epoxy compound to the method or cyclic anhydride which carries out ring opening polymerization of the cyclic ether to a cyclic anhydride first, and carries out the ring opening reaction of the epoxy compound to the method or cyclic anhydride to which the obtained aliphatic polyester and an epoxy compound are made to react, and cyclic ether simultaneously, and cyclic ether simultaneously, and has the method to which



an epoxy compound is made to react further.

[0071] In addition, in order to promote the reaction of aliphatic polyester and an epoxy compound, it is free to use well-known catalysts, such as tertiary amine, quarternary ammonium salt, and an imidazole compound, if needed.

[0072] Although there is especially no limit as an aziridine compound, for example 2 and 2'-screw hydroxymethyl butanol-tris [3-(1-aziridinyl) propionate], An ethylene glycol-screw [3-(1-aziridinyl) propionate], A polyethylene-glycol-screw [3-(1-aziridinyl) propionate], A propylene-glycol-screw [3-(1-aziridinyl) propionate], A polypropylene-glycol-screw [3-(1-aziridinyl) propionate], A tetramethylene-glycol-screw [3-(1-aziridinyl) propionate], A polytetramethylene glycol-screw [3-(1-aziridinyl) propionate], A - tetramethylen screw ethylene urea, and N and N'N, N'-pentamethylene screw ethylene urea, A - hexamethylene screw ethylene urea, and N and N'N, N'-heptamethylene screw ethylene urea, A - octamethylene screw ethylene urea, and N and N'N, N'-phenylene screw ethylene urea, N, an N'-toluylene screw ethylene urea, N, N'-diphenyl -4, a 4'-screw ethylene urea, 3, a 3' - dimethyl diphenyl 4 and 4'-screw ethylene urea, 3, a 3' - dimethoxy diphenyl 4 and 4'-screw ethylene urea, Diphenylmethane P, P-screw ethylene urea, etc. are mentioned. These kinds or two sorts or more can be used.

[0073] The amount of the aziridine compound used is 0.001 - 10 % of the weight to aliphatic polyester, and is 0.01 - 5 % of the weight more preferably.

[0074] Although there is especially no limit as an oxazoline compound, for example 2-oxazoline, 2-methyl-2-oxazoline, 2-ethyl-2-oxazoline, 2-isopropyl-2-oxazoline, 2-butyl-2-oxazoline, 2-phenyl-2-oxazoline, - screw - (2-oxazoline), and 2 and 2'2, 2'-methylene-screw - (2-oxazoline), - ethylene-screw - (2-oxazoline), and 2 and 2'2, 2'-trimethylene-screw - (2-oxazoline), - tetramethylen-screw - (2-oxazoline), and 2 and 2'2, 2'-hexamethylene-screw - (2-oxazoline), - octamethylene-screw - (2-oxazoline), and 2 and 2'2, 2'-ethylene-screw - (4 and 4'-dimethyl-2-oxazoline), -p-phenylene-screw - (2-oxazoline), and 2 and 2'2, 2'-m-phenylene-screw - (2-oxazoline), 2 and 2'-m-phenylene-screw - (4 and 4'-dimethyl-2-oxazoline), a screw-(2-oxazolinyl cyclohexane) sulfide, a screw-(2-oxazolinyl norbornane) sulfide, etc. are mentioned. A kind or two sorts or more can be used out of these. They are 2 and 2'-m-phenylene-screw - (2-oxazoline) and a screw-(2-oxazolinyl norbornane) sulfide still more preferably.

[0075] Although especially the reaction ratio of aliphatic polyester and an oxazoline compound is not limited, it is desirable that the ratios (Ox/COOH (mole ratio)) of 2-oxazoline machine (Ox) which an oxazoline compound has, and the carboxyl group (COOH) which aliphatic polyester has are 0.5-10.0 for example, and it is more desirable that it is 0.8-5.0.

[0076] In addition, in order to promote the reaction of aliphatic polyester and an oxazoline compound, it is free to use well-known catalysts, such as an amine salt of an acid compound, if needed.

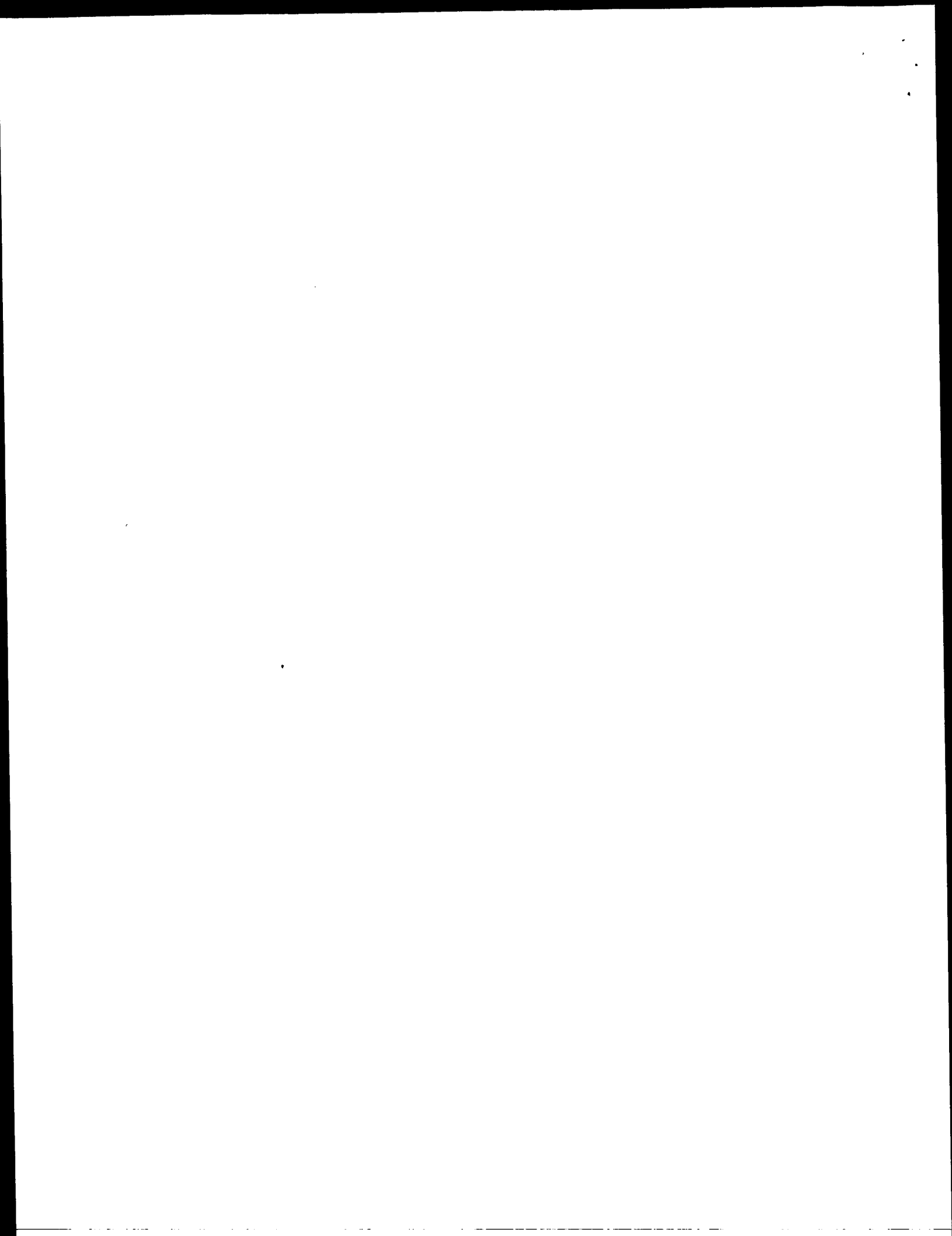
[0077] Although there is especially no limit as a polyvalent metal compound, an organometallic compound, a metal salt, a metal alkoxide, etc. more than divalent are mentioned.

[0078] As a desirable metal of the organometallic compound more than divalent, and/or a metal salt, zinc, calcium, copper, iron, magnesium, cobalt, barium, etc. are mentioned. Separation, recoverable zinc (II) acetylacetonate, zinc acetate, a zinc formate, propionic-acid zinc, a zinc carbonate, etc. are mentioned by making the opposite anion of a polyvalent metal compound into volatile matter after neutralization and out of the system of reaction still more preferably.

[0079] As a metal alkoxide, aluminum isopropoxide, a Monod sec-butoxy aluminum JIISOPUROPI rate, an aluminum ethylate, tetraisopropoxy titanium, tetra-n-butoxytitanium, tetrapod (2-ethylhexyloxy) titanium, tetrastearlyloxy titanium, etc. are mentioned.

[0080] Although especially the reaction ratio of aliphatic polyester and a polyvalent metal compound is not limited, it is desirable that ratios (metallic compounds/COOH (mole ratio)) with the carboxyl group which it has in neutralization with the carboxyl group of an aliphatic polyester end, the organometallic compound more than divalent, and/or a metal salt (for example, metallic compounds and polyester) are 0.1-2.0, and it is more desirable that it is 0.2-1.2.

[0081] It is desirable that it is 0.1-2.0 in the case of the reaction of the hydroxyl group of an aliphatic polyester end and a metal alkoxide (for example, the ratio of metallic compounds and the hydroxyl





group which aliphatic polyester has) (metallic compounds/OH (mole ratio)), and it is more desirable that it is 0.2-1.2.

[0082] As a polyfunctional acid anhydride, especially a limit is 2 pyromellitic dianhydride and benzophenone tetrapod carboxylic-acid 2 anhydride and butane, for example, although there is nothing. - 1, 2, 3, 4-tetrapod carboxylic-acid 2 anhydride, a maleic-anhydride homopolymer, a maleic-anhydride-vinyl acetate copolymer, a maleic-anhydride-ethylene copolymer, a maleic-anhydride-isobutylene copolymer, a maleic-anhydride-isobutyl-vinyl-ether copolymer, a maleic-anhydride-acrylonitrile copolymer, a maleic-anhydride-styrene copolymer, etc. are mentioned.

[0083] The reaction with a polyfunctional acid anhydride carries out the ring opening reaction of the polyfunctional acid anhydride to the method or cyclic anhydride which carries out ring opening polymerization of the cyclic ether to a cyclic anhydride first, and carries out the ring opening reaction of the polyfunctional acid anhydride to the method or cyclic anhydride to which the obtained aliphatic polyester and a polyfunctional acid anhydride are made to react, and cyclic ether simultaneously, and cyclic ether simultaneously, and has the method to which a polyfunctional acid anhydride is made to react further.

[0084] The amount of the polyfunctional acid anhydride used is 0.001 - 10 % of the weight to aliphatic polyester, and is 0.01 - 5 % of the weight more preferably.

[0085] although there is especially no limit as phosphoric ester or phosphorous acid ester -- a diester and triester -- any are sufficient, and although a methyl, ethyl, a propyl, butyl, a phenyl, 2-ethylhexyl, etc. are mentioned as an ester machine, when reactivity and economical efficiency are taken into consideration, a methyl, ethyl, and a phenyl are desirable

[0086] The amount of phosphoric ester or the phosphorous acid ester used is 0.001 - 10 % of the weight to aliphatic polyester, and is 0.01 - 5 % of the weight more preferably.

[0087] The reaction temperature of a chain extension agent and aliphatic polyester has desirable 20-250 degrees C, and it is 100-200 degrees C more preferably.

[0088] Although the reaction method of a chain extension agent and aliphatic polyester does not have especially a limit, aliphatic polyester is melted to a suitable solvent and the method of making it react with a chain extension agent, the method to which carry out heating melting of the aliphatic polyester, and it is made to react with a chain extension agent are mentioned.

[0089] Although especially the manufacture method of the film of the manufacture method this invention of a film is not limited, it has a T die method, a tubular film process, the calender method, the cast method, the cutting method, the emulsion method, hot pressing, etc.

[0090] if it is for example, a T die method -- block KOPORI ester -- an extruder -- a melting knockout -- carrying out -- T type -- make it breathe out from a mouthpiece in the shape of a sheet using a mouthpiece etc. -- it leads into refrigerants, such as a cooling roller or water, and is made to solidify. Usually, knockout temperature is the temperature requirement of the melting point - +80 degrees C of melting points, and, as for cooling temperature, it is desirable that it is the range of 5-90 degrees C.

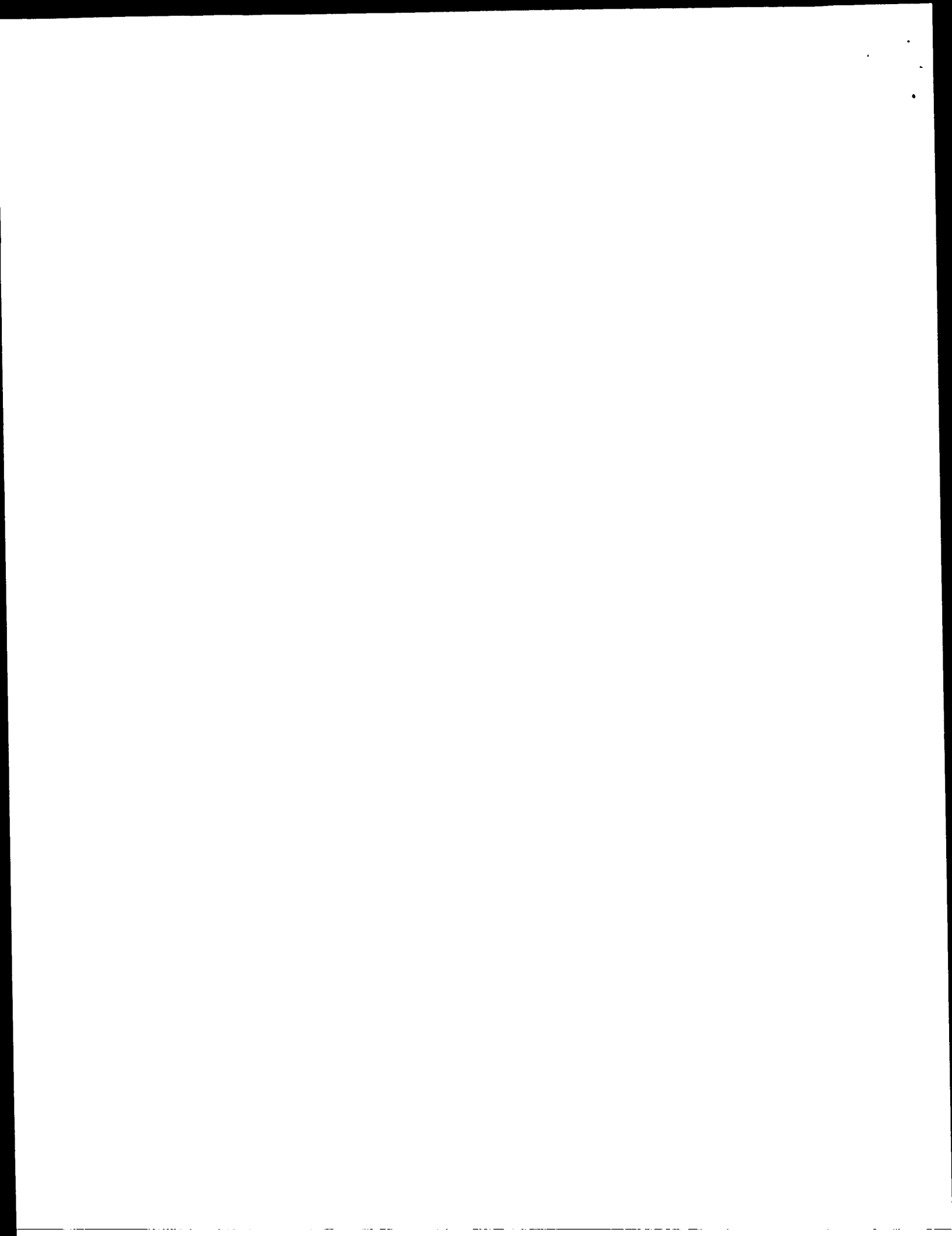
[0091] Moreover, hot pressing is the method of pressurizing a pellet with a compacting machine between the hot platens of two sheets, and producing a film. The press temperature at this time is the range of the melting point - +80 degrees C of melting points, and it is desirable that press \*\* is 10 - 200 kgf/cm<sup>2</sup>, and the range of cooling temperature is 5-90 degrees C.

[0092]

[Example] Hereafter, this invention is not limited by these although an example explains this invention still more concretely. In addition, the section in an example expresses the weight section. The evaluation method enforced in the example is as follows. The result was shown in Table 1 and 2.

[0093] (Melting point) Using DSC (SSCby SEIKO electronic industry company 5200 type), 280 degrees C carried out melting maintenance for 5 minutes under the nitrogen air current, and, subsequently sample 20mg was quenched by liquid nitrogen. Endothermic peak temperature based on crystal melting was made into the melting point in the process which carries out the temperature up of this sample the speed for 6-degree-C/.

[0094] (Tension test) The film with a thickness of 100 microns was created and tensile strength (at the



time of fracture), the degree of breaking extension, and the modulus of elasticity in tension were measured according to ASTM-D 882-90 (the A method).

[0095] (Example 1) The succinic-anhydride 500.0 section and the zirconyl octylate 4.90 section were added to the autoclave, and the nitrogen purge was performed. Subsequently, the temperature up of the autoclave is gradually carried out to the bottom of churning to 130 degrees C, a succinic anhydride is fused, and it is a pressure in an autoclave at this temperature 4.0 - 8.5 kgf/cm<sup>2</sup>. The ethyleneoxide 231.1 section was continuously introduced over 4.0 hours at the addition speed of the 58 sections per hour, maintaining. After performing the digestion reaction at 130 degrees C after ethyleneoxide introduction for 1.0 hours, the polymerization product was obtained by returning a system to ordinary temperature. The operation which is made to dissolve the obtained polymerization product in chloroform, and carries out precipitation refining in a tetrahydrofuran was repeated 3 times, and aliphatic polyester (1) was obtained. It was 99.2% when asked for the yield of this aliphatic polyester (1). Moreover, the melting point according [ the number average molecular weight by GPC measurement ] to 14600 and DSC was 101.2 degrees C.

[0096] The aliphatic polyester (1) and the polyethylene terephthalate (bell pet EFG[ by Kanebo, Ltd. ]- 7) which were obtained It taught the flask by 25/75 of weight ratios, and among the nitrogen air current, under reduced pressure of 0.9 - 1.1 mmHg, since the resin in a system became transparent when it was made to react on 280-degree C conditions for 1 hour, the reaction was ended.

[0097] The film with a thickness of 100 microns was obtained for the obtained blocking KOPORI ester by hot pressing the condition for [ 240 degrees-C and 100 kgf/cm ] 2 or 2 minutes.

[0098] (Examples 2-4) The film with a thickness of 100 microns was obtained like the example 1 except having changed into 40/60, 50/50, and 75/25 the reaction ratio (weight ratio) of the aliphatic polyester (1) and the polyethylene terephthalate (same as the above) which were obtained in the example 1, respectively.

[0099] (Example 5) After performing a nitrogen purge 3 times in addition to the 50ml separable flask which attached a thermometer, stirring equipment, and the nitrogen introduction pipe for the aliphatic polyester (1) 12.0 section obtained in the example 1, it was made to react on conditions with a temperature of 240 degrees C under reduced pressure of 0.9 - 1.1 mmHg with the vacuum pump equipped with the trap dipped in the dry ice-methanol among a nitrogen air current for 1.5 hours, and aliphatic polyester (2) was obtained. The melting point according [ the number average molecular weight by GPC measurement ] to 44000 and DSC measurement was 102.0 degrees C.

[0100] The aliphatic polyester (2) 40.0 section and the polyethylene-terephthalate (bell pet EFG[ by Kanebo, Ltd. ]- 7) 60.0 section which were obtained were taught to the flask, and among the nitrogen air current, under reduced pressure of 0.9 - 1.1 mmHg, since the resin in a system became transparent when it was made to react on 280-degree C conditions for 1.0 hours, the reaction was ended.

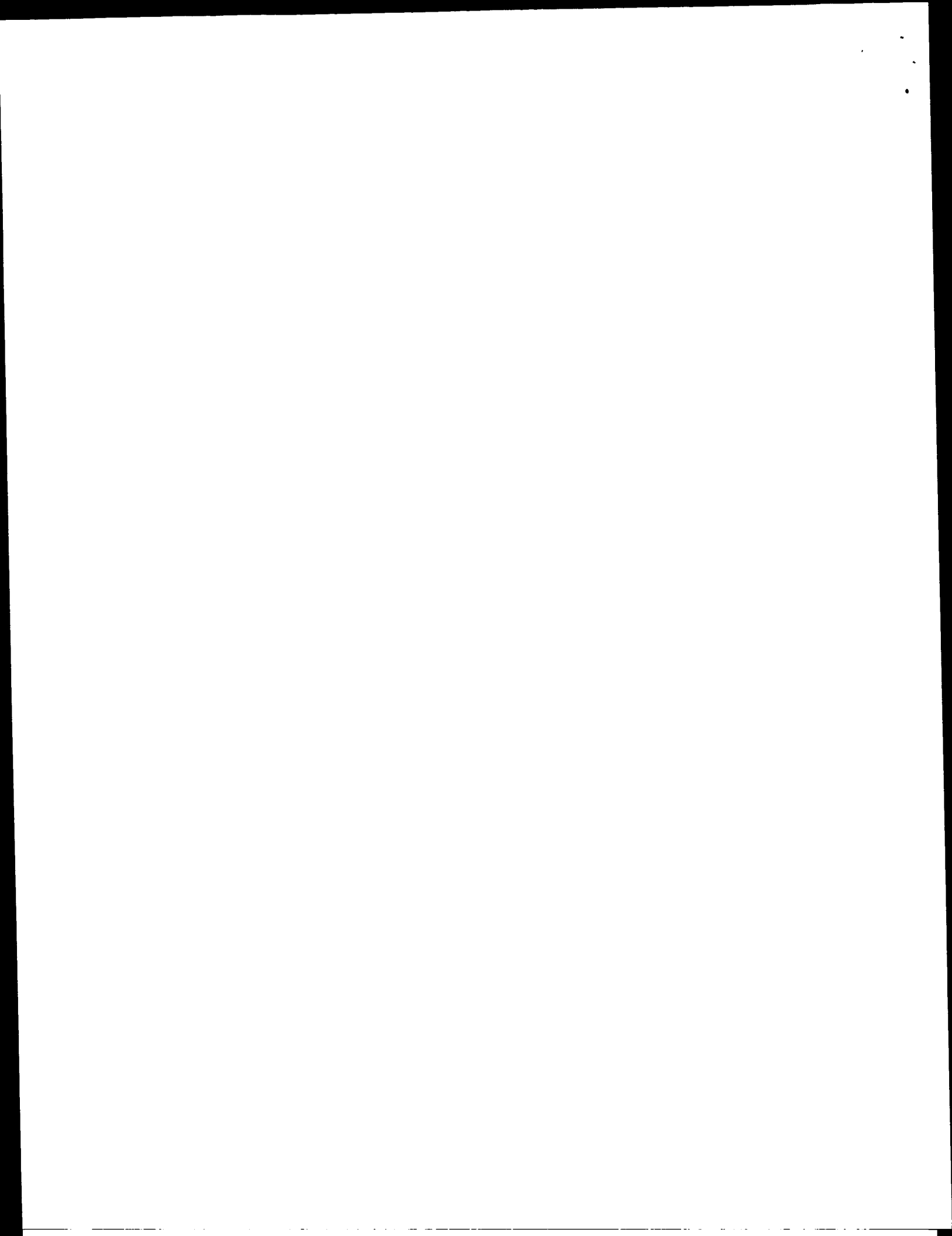
[0101] The obtained block KOPORI ester was used as the film with a thickness of 100 microns by hot pressing the condition for [ 260 degrees-C and 100 kgf/cm ] 2 or 2 minutes.

[0102] (Example 6) After performing a nitrogen purge 3 times in addition to the 50ml separable flask which attached a thermometer, stirring equipment, and the nitrogen introduction pipe for the aliphatic polyester (1) 12.0 section obtained in the example 1, it was made to react on conditions with a temperature of 240 degrees C under reduced pressure of 0.9 - 1.1 mmHg with the vacuum pump equipped with the trap dipped in the dry ice-methanol among a nitrogen air current for 3.0 hours, and aliphatic polyester (3) was obtained. The melting point according [ the number average molecular weight by GPC measurement ] to 60000 and DSC measurement was 102.1 degrees C.

[0103] The aliphatic polyester (3) 40.0 section and the polyethylene-terephthalate (bell pet EFG[ by Kanebo, Ltd. ]- 7) 60.0 section which were obtained were taught to the flask, and among the nitrogen air current, under reduced pressure of 0.9 - 1.1 mmHg, since the resin in a system became transparent when it was made to react on 280-degree C conditions for 1.0 hours, the reaction was ended.

[0104] The film with a thickness of 100 microns was obtained for the obtained block KOPORI ester by hot pressing the condition for [ 260 degrees-C and 150 kgf/cm ] 2 or 2 minutes.

[0105] (Example 1 of comparison) The succinic-anhydride 60.06 section, the ethylene glycol 37.24



section, and the zirconyl octylate 0.36 section were added to the separable flask with an equipped with the thermometer, the agitator, the nitrogen introduction pipe, and the diverging condensator capacity of 200ml, and the nitrogen purge was performed. Next, it was made to react, decompressing the pressure in the reaction temperature of 148-208 degrees C, and a flask from an ordinary pressure to 0.2mmHg(s) over 8.2 hours, and the polymerization product was obtained. The number average molecular weight by GPC measurement was 6500.

[0106] The polymerization product 40.0 section and the polyethylene-terephthalate (bell pet EFG[ by Kanebo, Ltd. ]- 7) 60.0 section which were obtained were taught to the flask, and among the nitrogen air current, under reduced pressure of 0.9 - 1.1mmHg, since the resin in a system became transparent when it was made to react on 280-degree C conditions for 1.0 hours, the reaction was ended.

[0107] The film with a thickness of 100 microns was obtained for the obtained block KOPORI ester by hot pressing the condition for [ 240 degrees-C and 100 kgf/cm ] 2 or 2 minutes.

[0108] (Example 2 of comparison) a film with a thickness of 100 microns is manufactured for a polyethylene terephthalate (bell pet EFG[ by Kanebo, Ltd. ]- 7) by hot pressing the condition for [ 260 degrees-C and 150 kgf/cm ] 2 or 2 minutes, and this invention is flexible -- the polyester film and the physical properties which turned were compared

[0109] (Examples 3-4 of comparison) The polyester film and the physical properties of this invention were compared for the elasticity vinyl chloride (PVC) film (ARUTORONmade from Mitsubishi Kasei Vinyl # 380) and nylon 6 (PA6) film of marketing with a thickness of 100 microns.

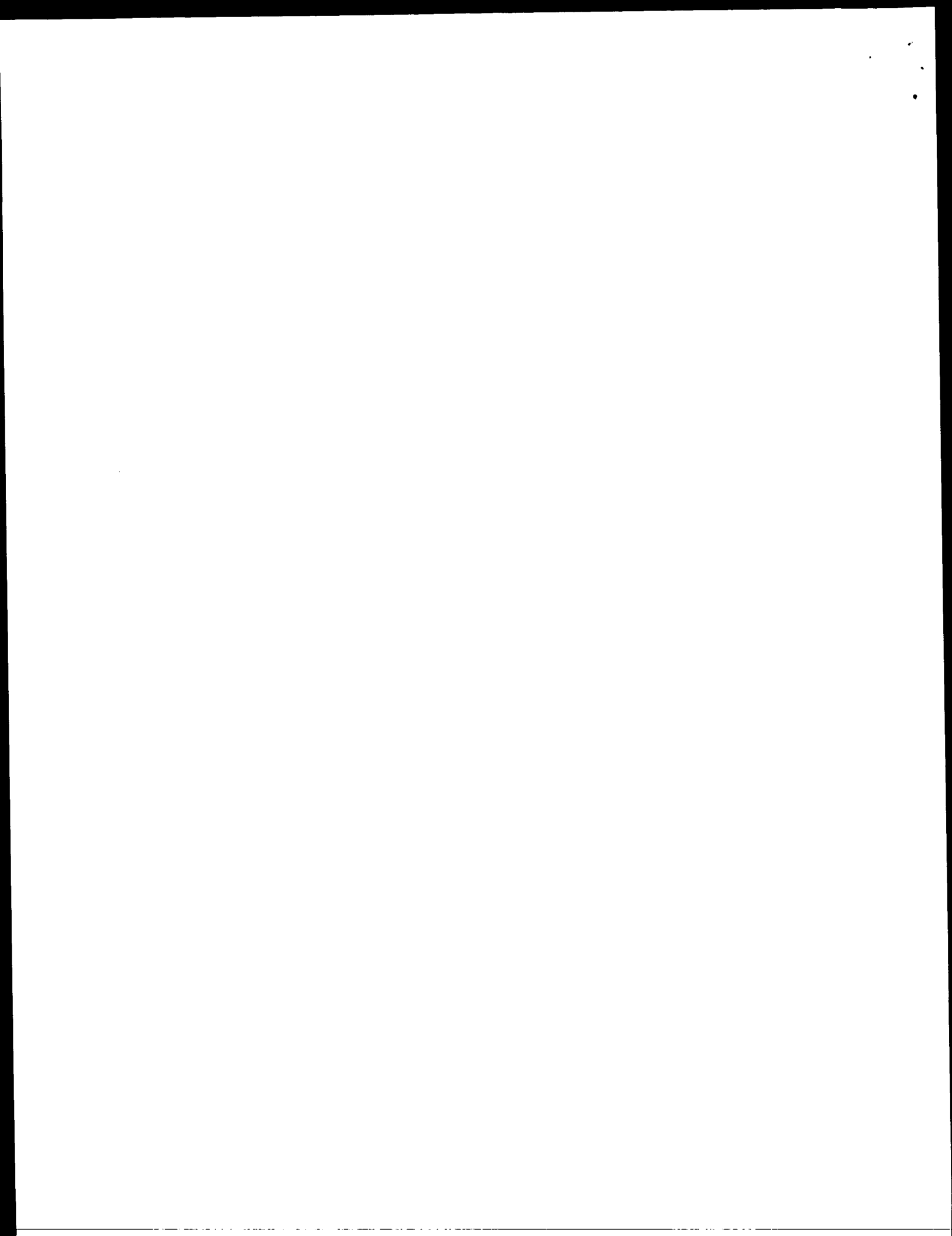
[0110]

[Table 1]

	PES (MN)	PET/PES (wt/wt)	融点 (℃)	弹性率 (kgf/cm <sup>2</sup> )	引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	伸度 (%)
実施例 1	14600	75/25	228	4900	240	200
実施例 2	14600	60/40	233	590	130	280
実施例 3	14600	50/50	227	1300	130	340
実施例 4	14600	25/75	185	2900	160	430
実施例 5	44000	60/40	220	200	200	440
実施例 6	60000	60/40	213	180	200	420

[0111]

[Table 2]



	PES (MN)	PET/PES (wt/wt)	融点 (°C)	弾性率 (kgf/cm <sup>2</sup> )	引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	伸度 (%)
比較例 1	6500	60/40	231	1100	140	30
比較例 2	P E T	—	256	12500	460	5
比較例 3	P V C	—	—	500	230	160
比較例 4	P A 6	—	—	4100	480	240

P E T : ポリエチレンテレフタレート

P V C : ポリ塩化ビニル

P A 6 : ナイロン 6

[0112]

[Effect of the Invention] According to this invention, there is no physical-properties fall by the randomization reaction which occurs by heating in the case of molding of the block KOPORI ester containing an aliphatic polyester component and an aromatic-polyester component, there are few bleed outs of a plasticizer, and they have flexibility, and the polyester film which replaces a transparent elasticity vinyl chloride and transparent nylon and which turned flexibly can be offered.

[0113] The polyester film which is this invention and which turned flexibly is useful on the object for general or the film for food-grade packing, a marking film, the house film for agriculture, the multifilm for agriculture, a covering film, an adhesive tape, a pressure sensitive adhesive label, a packing case, the film for a building-materials lamination, etc.

---

[Translation done.]

